



ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

542

THÉORIES MÉCANIQUES
(HYDRODYNAMIQUE — ACOUSTIQUE)

Exposés publiés sous la direction de

Y. ROCARD

Maître de Recherches

VII

RECHERCHES SUR LA
THÉORIE CINÉTIQUE DES LIQUIDES

(PREMIÈRE PARTIE)

FLUCTUATIONS EN DENSITÉ

PAR

J. YVON

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Professeur au Lycée Henri IV



PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—
1937





ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



René AUDUBERT
Directeur de Laboratoire à l'Ecole
des Hautes Etudes
ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

J. P. BECQUEREL
Professeur au Museum d'Histoire Naturelle
**OPTIQUE ET MAGNÉTISME
AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES**

G. BERTRAND
Membre de l'Institut
Professeur à l'Institut Pasteur
CHIMIE BIOLOGIQUE

L. BLARINGHEM
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE VÉGÉTALE

Georges BOHN
Professeur à la Faculté des Sciences
ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE

J. BORDET
Prix Nobel
Directeur de l'Institut Pasteur de Bruxelles
MICROBIOLOGIE

J. BOSLER
Directeur de l'Observatoire de Marseille
ASTROPHYSIQUE

Léon BRILLOUIN
Professeur au Collège de France
THÉORIE DES QUANTA

Louis de BROGLIE
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
**I. PHYSIQUE THÉORIQUE
II. PHILOSOPHIE DES SCIENCES**

Maurice de BROGLIE
De l'Académie Française
et de l'Académie des Sciences
**PHYSIQUE ATOMIQUE
EXPÉRIMENTALE**

D. CABRERA
Directeur de l'Institut de Physique et Chimie
de Madrid
**EXPOSÉS SUR LA THÉORIE
DE LA MATIÈRE**

E. CARTAN
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
GÉOMÉTRIE

M. CAULLERY
Membre de l'Académie des Sciences
Professeur à la Faculté des Sciences
BIOLOGIE GÉNÉRALE

L. CAYEUX
Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France
GÉOLOGIE

A. COTTON
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
MAGNÉTO-OPTIQUE

Mme Pierre CURIE
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
Prix Nobel de Chimie
**RADIOACTIVITÉ
ET PHYSIQUE NUCLÉAIRE**

Véra DANTCHAKOFF
Ancien Professeur à l'Université Columbia
(New-York)
Organisateur de l'Institut
de Morphogenèse Expérimentale
(Moscou Ostankino)
**LA CELLULE GERMINALE
DANS L'ONTOGENÈSE ET L'ÉVOLUTION**

E. DARMOIS
Professeur à la Sorbonne
CHIMIE-PHYSIQUE
K. K. DARROW
Bell Telephone Laboratories
CONDUCTIBILITÉS DANS LES GAZ

Arnaud DENJOY
Professeur à la Sorbonne
**THÉORIE DES FONCTIONS
DE VARIABLE RÉELLE**

J. DUESBERG
Recteur de l'Université de Liège
**BIOLOGIE GÉNÉRALE
EN RAPPORT AVEC LA CYTOLOGIE**

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

B. S. Mahavady

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

542

THÉORIES MÉCANIQUES
(HYDRODYNAMIQUE — ACOUSTIQUE)

Exposés publiés sous la direction de

Y. ROCARD

Maître de Recherches

VII

RECHERCHES SUR LA
THÉORIE CINÉTIQUE DES LIQUIDES

(PREMIÈRE PARTIE)

FLUCTUATIONS EN DENSITÉ

PAR

J. YVON

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Professeur au Lycée Henri IV



PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—
1937

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

COPYRIGHT 1937 BY LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN ET C^{ie},
PARIS.

SOMMAIRE

INTRODUCTION. — Ce mémoire a pour but l'étude théorique de la diffusion et du changement de longueur d'onde de la lumière par un fluide monoatomique. L'emploi d'une méthode statistique : la théorie cinétique, telle qu'elle a été codifiée par Gibbs, paraît convenir pour traiter les problèmes relatifs aux liquides.

CHAPITRE I. — Fluctuations en densité. Ces fluctuations sont l'une des causes essentielles de la diffusion. — 1. Le calcul des moyennes dans un système constitué par un grand nombre de molécules ; premier exemple : définition de la densité locale, valable aussi bien pour un liquide où elle est continue que pour un cristal où elle est quasi-discontinue. — 2. La définition des fluctuations en densité dans un liquide pur ; leur calcul classique ; formule dite de Smoluchowski pour le calcul du carré moyen $\overline{\Delta n^2}$ dans le cas d'un fluide homogène. — 3. Sur une propriété générale des fluctuations simultanées dans deux grands volumes non contigus. — 4. Le problème de l'état critique : la formule de Smoluchowski perd toute signification au point critique. Critique des théories proposées jusqu'à ce jour pour résoudre cette difficulté. — 5. Des expériences de Gouy donnent la clé du problème : au point critique, le fluide n'est pas homogène à cause de l'action de la pesanteur ; c'est pourquoi la formule de Smoluchowski est défailante. Le calcul des fluctuations dans un fluide rendu inhomogène par la pesanteur doit être entrepris ; il pose des problèmes de mécanique statistique à résoudre d'abord. — 6. Les densités simultanées, notion due à Ornstein et Zernike, fondamentales dans la statistique des milieux moléculaires et particulièrement des liquides, sont définies. — 7. Expression du carré moyen de la fluctuation en fonction de la densité simultanée double. Expression générale de la densité simultanée double en fonction du nombre total des molécules. — 8. Étude statistique de la répartition d'un fluide en équilibre thermodynamique dans un champ de forces : application de la méthode générale d'Ursell. La formule (90) donne la densité en fonction du champ ; la formule (94) donne le champ en fonction de la densité : elle est très importante et générale, convient pour un gaz, un liquide, pour la zone de séparation liquide-gaz et pour un solide cristallisé. L'équation d'état, déjà donnée par Ursell, s'en déduit. Ensuite sont données deux expressions de la densité simultanée (98) valable aux petites distances, (101) valable aux grandes. — 9. Expression du carré moyen des fluctuations améliorée d'après (101) ; le volume où sont calculées les fluctuations est beaucoup plus petit que le volume total. — 10. Le champ de forces est supposé uniforme : c'est le champ de pesanteur ; le carré moyen cherché s'évalue alors de manière complète à partir de paramètres macroscopiques ; le résultat est satisfaisant même pour l'état critique. — 11. Nouvelle démonstration de l'importante formule d'Ornstein et Zernike, qu

exprime le coefficient de compressibilité en fonction de la densité simultanée.

CHAPITRE II. — Fluctuations en densité et en concentration dans les mélanges binaires. — 1. Définition des fluctuations. Leur calcul pour un mélange homogène. Les calculs antérieurs d'Einstein étaient incomplets, ceux de Raman et Ramanathan inexactes. Résultats essentiels formulés en (144), (145), (146), (147), (148). — 2. Au point critique, de miscibilité complète, les résultats précédents perdent leur signification. Une théorie, similaire à celle développée pour un fluide pur et qui consiste à tenir compte du rôle de la pesanteur, conduit à une évaluation partielle des fluctuations, satisfaisante dans tous les cas. Remarques expérimentales.

CHAPITRE III. — Esquisse d'une représentation de l'agitation thermique dans un fluide sous forme ondulatoire qui tient compte, contrairement aux conceptions d'Einstein, de la structure moléculaire des fluides.

CHAPITRE IV. — Théorie cinétique de la constante diélectrique d'un liquide monoatomique non polaire. Théorie de la réfraction. — 1. Rappel des hypothèses classiques sur *a*) la polarisation d'un atome placé dans un champ électrique uniforme, *b*) le champ électrique produit par l'atome polarisé, *c*) la polarisation d'une molécule complexe. — 2. Formule générale (200) de polarisation d'un système de molécules monoatomiques non polaires dans un champ électrique. Théorie générale des milieux polarisés fluides, résumée par (207), (208) et (211). Cas d'un fluide homogène isotrope et d'un champ uniforme : la constante diélectrique (220). — 3. Rappel des hypothèses classiques sur la polarisation d'une molécule simple placée dans une onde lumineuse et sur l'onde diffusée. — 4. Généralisation des résultats de l'électrostatique : théorie de la propagation de la lumière et de la réfraction dans un fluide monoatomique transparent, résumée par (236), (237), (238), (241). — 5. Remarques sur la formule de Lorenz-Lorentz. Le développement numérique de la théorie montre pourquoi la formule de Lorenz-Lorentz est bien vérifiée par les fluides monoatomiques.

CHAPITRE V. — Diffusion de la lumière. — 1. Moyennes à calculer. Expression (256) donnant la fluctuation du moment électrique d'une molécule. — 2. Calcul de la moyenne fondamentale. Nouvelle démonstration de la formule d'Ornstein et Zernike. — 3. Formulaire. Méthodes générales de calcul. Généralisations de la formule d'Ornstein et Zernike. — 4. Calcul de la seconde moyenne. — 5. Calcul de la troisième moyenne. Moyenne générale. Le rôle de la réfraction qui conduit la lumière vers le milieu d'observation (vide) est mis en évidence. — 6. Rapport de Rayleigh. Sa définition. Ses différentes expressions. Il est peut-être permis d'extrapoler la formule obtenue pour des liquides à molécules anisotropes. — 7. Résultat essentiel pour le rapport de Rayleigh ; résumé des hypothèses ; rappel des notations ; distinction entre diffusion Rayleigh et diffusion Raman. Les données expérimentales. Application au benzène : accord passable ; à l'eau : accord médiocre. — 8. La variation du rapport de Rayleigh avec la longueur d'onde. Données : elles sont incomplètes malheureusement. L'effet de la température est mal connu. — 9. Conclusions. — 10. Remarques sur les phénomènes mis en évidence par Rousset et par Krishnan et partiellement prévus par Ornstein et Zernike.



INTRODUCTION

L'ÉTUDE théorique de la diffusion sans changement de longueur d'onde de la lumière par un liquide en équilibre thermodynamique n'a été abordée sérieusement jusqu'à présent que par Rocard. Cet auteur a montré clairement [1, p. 188 et 2, p. 265] que le problème de la diffusion est étroitement lié à celui de la structure des liquides, mais il s'est contenté d'adopter à propos de cette structure des hypothèses un peu sommaires si bien que la solution qu'il a donnée dans des mémoires d'une lecture attachante n'est pas définitive.

Je me propose dans le présent travail de reprendre cette étude. Pour faciliter ma tâche je me suis limité au point de vue classique et j'ai choisi le modèle moléculaire le plus simple possible : les molécules sont de forme sphérique et isotropes au point de vue optique. Par contre le rôle de la structure complexe des liquides a été traité de manière rigoureuse. Il s'est trouvé que le problème de la diffusion, ainsi restreint, aboutit à une solution concise et adaptée aux calculs numériques. La vérification de la formule obtenue relativement à l'intensité de la lumière diffusée par un liquide doit donc servir de critérium au sujet des hypothèses que j'ai adoptées sur la structure des liquides ; malheureusement les liquides dont les molécules réalisent le modèle moléculaire choisi et qui sont les liquides monoatomiques n'ont pas été étudiés expérimentalement jusqu'à présent : la vérification ne peut donc être tentée que médiocrement à l'aide de données relatives à des liquides constitués de molécules complexes. Avant d'arriver à ce résultat insuffisant il m'a fallu d'ailleurs revoir ou compléter différents raisonnements de mécanique statistique ou d'optique molé-

culaire, ce qui a conduit à quelques conclusions intermédiaires qui sont nouvelles.

En fait d'hypothèses sur la structure des liquides, j'ai admis simplement que les propriétés des liquides en équilibre thermodynamique ne sont rien d'autre que des conséquences de la théorie cinétique des gaz classique, du moins telle qu'elle a été codifiée par Gibbs dans « Elementary principles in statistical Mechanics » [3]. Ces principes constituent un corps de doctrine presque tout à fait cohérent, auquel on peut reprocher seulement de ne pouvoir montrer clairement pourquoi un système matériel quelconque abandonné à lui-même tend vers l'équilibre thermodynamique. Cette critique a peu d'importance pour les recherches qui suivent puisqu'elles utilisent uniquement des raisonnements relatifs à l'équilibre.

Slater [4] a présenté la transposition ondulatoire de la mécanique statistique classique ; c'est avec cette statistique seulement que pourra s'édifier une théorie tout à fait définitive des liquides. La statistique classique, beaucoup plus maniable, constitue toutefois une bonne approximation lorsque la température n'est pas trop basse, parce que les interactions moléculaires ne sont pas très intenses et parce que, avec le modèle moléculaire choisi les rotations des molécules sur elles-mêmes sont exclues. Il ne sera peut-être pas inutile d'ailleurs d'avoir reconnu les phénomènes que peut interpréter la statistique classique et dont l'aspect essentiel par suite ne sera pas à attribuer à quelque particularité encore mal connue de la mécanique ondulatoire. Enfin certaines formules difficiles à démontrer mais élégantes de statistique classique qu'il a fallu établir mettront peut-être sur la voie de formules analogues dans la nouvelle statistique.

La théorie des liquides n'est qu'une branche de la théorie générale des différents états de la matière, qui concerne aussi l'état gazeux et les états solides cristallin et vitreux. La mécanique statistique a servi avec succès à la théorie des gaz : cela a constitué la théorie cinétique des gaz ; les chapitres que je vais développer de la théorie des liquides méritent donc d'être considérés comme des chapitres de la « théorie cinétique des liquides ». Comme la théorie des gaz est beaucoup plus avancée que celle des liquides, l'habitude s'est répandue d'appeler la théorie des gaz du terme trop bref de « théorie cinétique » et aussi s'est répandue l'erreur

plus grave de généraliser les résultats de la théorie cinétique des gaz et de les appliquer indûment aux liquides. Le présent travail a la prétention d'échapper à cette critique.

Puisque la mécanique statistique réussit avec les liquides, il paraît vraisemblable qu'elle doit réussir aussi à propos de l'état solide, en particulier avec l'état cristallisé ; jusqu'à présent pourtant il n'y a pas grand rapport entre la théorie des liquides et celle de l'état cristallin ; cela tient à une disposition essentielle de la théorie des solides : cette théorie construit d'abord le réseau cristallin, si bien décrit par les spectres de rayons X, en négligeant l'agitation thermique, ce qui supprime le problème statistique initial posé par les autres états de la matière ; elle se contente ensuite d'envisager les perturbations de petite amplitude qui écartent à chaque instant les particules de leur position moyenne. C'est pourquoi la statistique du milieu cristallin a actuellement un aspect foncièrement différent de celle des liquides. Les deux points de vue devront néanmoins se rapprocher dans la suite : il m'apparaît comme certain déjà que les équations générales que j'établirai sur la répartition des molécules dans un liquide s'appliquent sans aucune modification au problème du solide.

Comme les recherches expérimentales récentes ont montré une certaine continuité dans les propriétés d'une substance lors de la fusion (voir Magat [5] et aussi Fowler [6]), plusieurs auteurs ont eu l'idée non pas de rapprocher la statistique du solide de celle qui convient aux liquides mais au contraire d'appliquer aux liquides les procédés qui ont réussi avec les solides cristallisés. Comme la théorie des solides est plus avancée que celle des liquides, on pouvait espérer résoudre dans cette voie, rapidement et par simple analogie, des problèmes ardu. (La continuité en question n'est peut-être pas d'ailleurs une propriété générale : c'est du moins l'opinion de Randall après analyse du bismuth aux rayons X[87]).

C'est ainsi qu'a pris naissance l'hypothèse d'une structure microcristalline des liquides ; Müller [7] a par exemple développé récemment une théorie de l'optique des fluides transparents fondée en particulier sur cette hypothèse de Stewart [86] : on suppose l'existence dans un liquide, autour d'une molécule donnée, d'un groupe de 20 à 30 molécules distribuées suivant un réseau ; une molécule qui appartient au groupe ne peut occuper qu'une série discontinue de positions ; au contraire la position d'une molécule qui n'appar-

tient pas au groupe est à peu près indépendante de la position de la molécule centrale.

Il est difficile de comprendre comment se juxtaposent les différents groupes microcristallins dont l'ensemble constitue le liquide. Müller ne donne aucune précision à ce sujet. Cet auteur a sans doute pris l'idée de structure microcristalline trop à la lettre : il y a certes une certaine régularité dans la distribution des molécules d'un liquide, qui est mise en évidence par l'étude de la diffusion des rayons X ; mais cette régularité n'est pas statique comme pour un solide, elle n'est que statistique. Il ne semble pas qu'il y ait avantage à se représenter cette régularité en déformant l'image que l'on a de la régularité cristalline, comme ont essayé de le faire également Prins et Petersen [8] et Bernal [78].

L'hypothèse microcristalline paraît avoir trouvé un renfort dans la notion de groupe cybotactique introduite autrefois à la suite de l'étude du point critique : il est certain que dans le domaine critique les molécules ont tendance à se grouper les unes au voisinage des autres pour former des essaims instables qui laissent entre eux un vide relatif. Mais les essaims cybotactiques ne présentent aucun caractère microcristallin. D'un liquide ordinaire il est permis de dire qu'il constitue tout entier un seul groupe cybotactique.

Une autre conception empruntée à la théorie des solides est celle d'ondes d'agitation thermique. Le chapitre III est destiné à montrer comment cette conception doit être envisagée pour être incorporée de manière cohérente dans la théorie moléculaire et déductive exposée ici.

Rappelons enfin les calculs de Bernal et Fowler et de Magat sur l'eau, de London sur l'hélium au zéro absolu ; les hypothèses d'Andrade à propos de la viscosité, les relations empiriques trouvées par Bauer, Magat et Surdin, qui fourniront à la théorie des liquides de nouveaux problèmes à résoudre, mais qui ne peuvent nous servir de point de départ [88].

Pour ce qui regarde l'action d'une onde lumineuse sur une molécule, nous adopterons également des hypothèses très simples. Quoique la théorie ondulatoire de ce phénomène, qui nous intéresse seulement loin de la résonance, soit beaucoup plus avancée que celle de l'équilibre thermodynamique — le lecteur se reportera par exemple à l'article de Placzek du *Handbuch der Radiologie* [9] — je me suis contenté à ce sujet des idées classiques émises autrefois

par Lorentz [10] parce que les deux doctrines ne présentent de différences pratiques essentielles que pour les molécules complexes, qui sont exclues *a priori* des problèmes thermodynamiques que nous sommes en état d'aborder.

Il y a là une manière de procéder qui n'est encore que provisoire : en effet le modèle moléculaire sur lequel on a l'habitude de raisonner est extrêmement artificiel ; qu'on s'en fasse l'image caricaturale suivante : une coquille qui possède des propriétés uniquement mécaniques, transparente comme le vide et qui loge en son centre un résonateur optique incapable d'actions mécaniques. En réalité ce sont les mêmes résonateurs périphériques qui sont responsables à la fois des phénomènes optiques et des phénomènes mécaniques : seule la mécanique ondulatoire est capable de réunir dans la même synthèse ces deux classes de phénomènes.

CHAPITRE I

Depuis les travaux de Smoluchowski on sait que les fluctuations en densité sont l'une des causes de la diffusion de la lumière dans les fluides et la cause essentielle de l'opalescence critique. C'est pourquoi je commence par étudier les fluctuations en densité, sans faire aucune allusion à l'optique. Rappelons seulement que ce qui importe surtout pour l'étude de la diffusion est le calcul du carré moyen de ces fluctuations.

1. Le calcul des moyennes. — Appliquons donc la statistique dont Gibbs a donné le modèle ; j'ai déjà indiqué la manière de s'y prendre dans un mémoire antérieur [11] ; je renverrai à ce mémoire le moins possible parce que je désire développer ici une nouvelle méthode d'approximations successives, méthode inaugurée par Ursell et qui nécessite un exposé complet.

Le fluide théorique est constitué par des molécules très nombreuses, supposées pour le moment toutes identiques, et numérotées de 1 à N . A l'instant t la molécule numérotée J est caractérisée par les coordonnées d'espace et de vitesse x_J, y_J, z_J et u_J, v_J, w_J de son centre M_J . Nous poserons pour abréger

$$d\omega_J = dx_J dy_J dz_J \quad d\chi_J = du_J dv_J dw_J$$

et aussi

$$(1) \quad d\omega_{JK} = d\omega_J d\omega_K \quad d\chi_{JK} = d\chi_J d\chi_K.$$

Un système de valeurs de x, y, z et de u, v, w donné pour un certain instant t définit une phase du fluide. A chaque phase possible correspond un coefficient de probabilité D , fonction des $2N + 1$ variables précédentes ; D est une fonction continue, dérivable, symétrique par rapport aux diverses molécules, satisfaisant à l'équation

$$(2) \quad \iint D d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N} = 1 ;$$

de plus une grandeur F quelconque qui est fonction de la phase, autrement dit des $2N + 1$ variables, a une valeur moyenne \bar{F} fonction du temps donnée par la formule

$$(3) \quad \bar{F} = \iint DF d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N};$$

seules les valeurs moyennes sont accessibles à l'expérience. Il est entendu que dans les intégrales précédentes les vitesses varient de $-\infty$ à $+\infty$ et que le centre de chaque molécule prend toutes les positions à l'intérieur du récipient qui contient le fluide.

Comme application de ces notions définissons la densité moyenne dans une fraction A quelconque du volume total V du récipient ; considérons la fonction

$$F(x_J, y_J, z_J) \text{ ou plus simplement } F(M_J) \text{ ou } F_J$$

qui est égale à 1 lorsque le point M_J se trouve dans A et qui est égale à 0 lorsqu'il est à l'extérieur ; le nombre de molécules qui se trouve dans A est

$$(4) \quad \sum_1^N F_J.$$

Calculons sa valeur moyenne n ; on a d'abord évidemment

$$(5) \quad \bar{F}_1 = \int_A \iint D d\omega_1 d\omega_{23\dots N} d\chi_{12\dots N},$$

les limites d'intégration sont les mêmes que tout à l'heure sauf pour l'intégration qui concerne l'élément $d\omega_1$ et qui est limitée au volume A ; par raison de symétrie, on a

$$\bar{F}_1 = \bar{F}_2 = \dots = \bar{F}_N$$

et

$$(6) \quad n = N\bar{F}_1.$$

Posons alors

$$(7) \quad \nu_1 = N \iint D d\omega_{23\dots N} d\chi_{12\dots N};$$

les limites d'intégrations sont toujours les mêmes que pour les intégrales (2) ou (3) (*) ; ν_1 ne dépend que des coordonnées

$$x_1, y_1, z_1,$$

(*) Lorsqu'il en sera ainsi par la suite, les limites d'intégrations ne seront pas explicitées en général.

et peut s'écrire d'une manière plus explicite

$$v_1 = v(x_1, y_1, z_1);$$

cette fonction reçoit le nom de « densité moléculaire au point M_1 ». Il est clair que l'on a d'après (2)

$$(8) \quad \int_v v_1 d\omega_1 = N$$

et d'après (6)

$$(9) \quad n = \int_A v_1 d\omega_1.$$

2. La définition des fluctuations et leur calcul classique. —

Avant de les perfectionner, il faut reprendre les calculs des fluctuations sous leur forme classique, ce qui va nous obliger à évaluer les moyennes d'une manière moins simple que par (3). Nous ne reviendrons à l'emploi de (3) qu'au paragraphe (6).

Le volume A contient donc un nombre de molécules

$$\Sigma F_j$$

variable d'une phase à l'autre ; posons

$$(10) \quad \Delta n = \Sigma F_j - n;$$

Δn est par définition la fluctuation du nombre des molécules contenues dans A pour la phase considérée. Il est clair que cette fluctuation est nulle si le volume A se confond avec le volume V et que de toute manière

$$(11) \quad \overline{\Delta n} = 0.$$

La fluctuation du nombre des molécules est accompagnée d'une fluctuation de la densité moléculaire

$$\Delta n/A;$$

ces deux fluctuations sont dans un rapport constant ; étudier l'une c'est étudier l'autre. Il est dans l'usage de considérer la seconde de ces grandeurs plutôt que la première. J'ai trouvé plus simple au contraire de raisonner en général sur la fluctuation du nombre des molécules qui sera souvent désignée ici, pour abréger, du seul terme de fluctuation.

Recherchons quelle est la probabilité d'avoir à un instant donné $n + \Delta n$ molécules dans A et par suite $N - n - \Delta n$ dans le volume

restant $V - A$; pour la symétrie des notations posons temporairement

$$n_A = n + \Delta n \quad n_B = N - n - \Delta n \quad B = V - A ;$$

imaginons d'abord que les n_A molécules en question se trouvent être justement les molécules numérotées depuis 1 jusqu'à n_A ; la probabilité d'avoir cette répartition est donnée par l'intégrale

$$(12) \quad J = \int_A \cdots \int_A \cdot \int_B \cdots \int_B \int D d\omega_1 d\omega_2 \cdots d\omega_{n_A} \cdot d\omega_{n_A+1} \cdots d\omega_N d\chi_{12 \cdots N} ;$$

supposons maintenant que les n_A molécules contenues dans A ont des numéros quelconques ; il y a

$$\frac{N!}{n_A! n_B!}$$

manières de répartir N molécules entre deux récipients A et B de façon que n_A quelconques d'entre elles soient dans le récipient A et le reste dans B . La probabilité cherchée est donc

$$(13) \quad \frac{N!}{n_A! n_B!} \cdot J.$$

Mais la probabilité d'une fluctuation ne nous intéresse jusqu'à présent que dans le cas d'un fluide en équilibre thermodynamique ou pour préciser d'un fluide en équilibre dans un thermostat (voir à ce sujet L. Brillouin [12]) ; on sait alors depuis Gibbs que le coefficient de probabilité D est donné par l'expression

$$(14) \quad D = e^{(\psi - E)/kT}$$

où E est l'énergie totale du système de molécules considérée comme une fonction des coordonnées de vitesse et de position des molécules, T la température thermodynamique absolue, k la constante de Boltzmann * et ψ le potentiel thermodynamique à volume constant qui figure comme une constante dans les calculs de moyennes et qui est défini par la condition (2).

Supposons maintenant que le volume A , soit comme le volume V lui-même, grand devant les dimensions moléculaires ; supposons en outre que la surface qui sépare les volumes A et B soit à peu près lisse ; alors l'énergie E se compose de trois termes : E_A énergie

(*) k est encore le rapport R/N_0 , R constante des gaz parfaits, N_0 nombre d'Avogadro.

des molécules contenues dans A , E_B énergie des molécules contenues dans B , E_m énergie mutuelle des deux groupes de molécules, dont le dernier est négligeable devant les deux autres. On peut donc poser

$$(15) \quad E = E_A + E_B,$$

l'intégrale (12) se sépare en un produit de deux intégrales et donne

$$(16) \quad J = e^{\psi/kT} \int_A \int e^{-E_A/kT} d\omega_{12\dots n_A} d\chi_{12\dots n_A} \cdot \\ \int_B \int e^{-E_B/kT} d\omega_{n_A+1\dots N} d\chi_{n_A+1\dots N};$$

mais le volume A considéré isolément avec ses n_A molécules a un potentiel thermodynamique ψ_A défini par une condition équivalente à (2) qui s'écrit

$$(17) \quad \int_A \int e^{(\psi_A - E_A)/kT} d\omega_{12\dots n_A} d\chi_{12\dots n_A} = 1$$

ou

$$(18) \quad e^{-\psi_A/kT} = \int_A \int e^{-E_A/kT} d\omega_{12\dots n_A} d\chi_{12\dots n_A};$$

il y a de même pour B un potentiel thermodynamique ψ_B ; ψ_B est fonction de n_B et de T comme ψ_A est fonction de n_A et de T . La probabilité (13) s'écrit donc

$$(19) \quad N! e^{(\psi - \psi_A - \psi_B)/kT} / n_A! n_B!;$$

à l'aide de la formule de Stirling on remplace

$$n! \text{ par } e^{n \log n - n};$$

on pose

$$(20) \quad \Psi = \psi - n \log n + n$$

et la probabilité s'écrit, à un facteur constant près,

$$(21) \quad \exp - (\Psi_A + \Psi_B)/kT;$$

Ψ comme ψ est un potentiel thermodynamique; pour les distinguer Gibbs [3, p. 176] qualifiait ψ d'exposant relatif aux phases « spécifiques » et Ψ d'exposant relatif aux phases « génériques »; il suffit de dire ici que Ψ se confond avec le potentiel thermodynamique à volume constant souvent formulé

$$(22) \quad \Psi = \bar{E} - TS$$

(S entropie) et que dans le cas où le fluide est homogène au sens thermodynamique Ψ est proportionnel au volume du fluide envisagé ; Ψ_A peut donc se mettre sous la forme

$$(23) \quad \Psi_A = A\Phi(T, n_A/A),$$

Φ étant une nouvelle fonction. Une telle propriété n'appartient pas à ψ .

Désignons respectivement par n_α , n_β les valeurs de n_A et de n_B qui rendent la probabilité (21) maximum ; ces valeurs vérifient les relations

$$(24) \quad \begin{aligned} n_\alpha + n_\beta &= N \\ \partial\Psi_\alpha/\partial n_\alpha &= \partial\Psi_\beta/\partial n_\beta; \end{aligned}$$

au cours des fluctuations les écarts

$$n_A - n_\alpha \text{ et } n_\beta - n_\beta = -(n_A - n_\alpha)$$

restent très petits ou du moins de grandes valeurs de ces écarts sont très peu probables ; il est légitime de remplacer dans (21) Ψ_A et Ψ_B par des expressions approchées ; par exemple on peut poser

$$(25) \quad \Psi_A = \Psi_\alpha + (\partial\Psi_\alpha/\partial n_\alpha)(n_A - n_\alpha) + \frac{1}{2}(\partial^2\Psi_\alpha/\partial^2 n_\alpha)(n_A - n_\alpha)^2 + \dots$$

Nous allons supposer pour simplifier que le volume B est beaucoup plus grand que le volume A : B est vis-à-vis de A un immense réservoir à molécules, la fluctuation dans B est relativement beaucoup plus petite que dans A et on peut se contenter de remplacer Ψ_B par

$$\Psi_\beta + (\partial\Psi_\beta/\partial n_\beta)(n_B - n_\beta);$$

limitons d'ailleurs (25) aux termes du second degré par rapport à la fluctuation ; dans ces conditions la probabilité (13) ou (21) s'écrit

$$(26) \quad Ce - (\partial^2\Psi_\alpha/\partial^2 n_\alpha)(n_A - n_\alpha)^2/2kT;$$

C est un facteur constant. Posons pour abréger

$$(27) \quad a = (\partial^2\Psi/\partial^2 n_\alpha)/2kT,$$

C est défini par la condition

$$(28) \quad \sum Ce^{-a(n_A - n_\alpha)^2} = 1,$$

dans la somme sous signe \sum n_A prend toutes les valeurs de 1 à N ; la valeur moyenne de n_A est alors

$$(29) \quad \bar{n}_A = n = \sum C n_A e^{-a(n_A - n_\alpha)^2};$$

le carré moyen de la fluctuation est

$$(30) \quad \overline{\Delta n^2} = \overline{(n_A - n)^2} = \Sigma C(n_A - n)^2 e^{-a(n_A - n)^2}.$$

On sait, *a priori*, et nous nous sommes déjà servi de ce fait, que les fluctuations un peu importantes sont peu probables, il faut donc admettre que a est positif et qu'il n'est pas très petit ; on peut remplacer les sommes qui figurent dans (29), (28), (30) par des intégrales approchées. (28) devient

$$(31) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-a(n_A - n)^2} dn_A = 1$$

ou

$$(32) \quad C = (\pi/a)^{\frac{1}{2}};$$

(29) devient

$$(33) \quad n = C \int_{-\infty}^{+\infty} n_A e^{-a(n_A - n)^2} dn_A$$

et montre que n et n_A doivent être confondus avec les approximations que nous avons faites. Enfin (30) devient

$$(34) \quad \overline{\Delta n^2} = C \int_{-\infty}^{+\infty} (n_A - n)^2 e^{-a(n_A - n)^2} dn_A$$

et donne

$$(35) \quad \overline{\Delta n^2} = 1/2a.$$

Ce genre de résultat figure déjà dans la mécanique statistique de Gibbs [3] ; je n'ai fait que suivre en résumant le calcul de Gibbs ; Smoluchowski [13] a présenté depuis dans son mémoire classique les choses d'une manière un peu différente : au lieu de considérer les variations du nombre des molécules dans un volume fixe, il a évalué les variations d'un volume contenant un nombre invariable de molécules ; le point de vue que j'ai adopté ici est sans doute préférable parce qu'il s'adapte sans modification au cas d'un mélange de plusieurs corps purs et si j'ai repris les raisonnements avec quelques détails, c'est justement afin de pouvoir réviser plus loin les affirmations qui ont été publiées à propos des mélanges et qui ne me paraissent pas exactes.

Il reste à expliciter le paramètre a dans un cas important, celui où le volume A contient un fluide homogène ; la pression en est P , on a

$$(36) \quad \partial \Psi_A / \partial A = -P;$$

en s'aidant de (23) et de la définition générale du coefficient de compressibilité

$$(37) \quad \beta = -\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial P} \quad (*)$$

on trouve que

$$(38) \quad \alpha^{-1} = 2kT\beta n^2/A$$

et que

$$(39) \quad \overline{\Delta n^2} = kT\beta n^2/A.$$

Désignons par ρ la densité définie comme le nombre de molécules gramme contenues dans l'unité de volume, nous arrivons à

$$(40) \quad \overline{\Delta n^2} = RT\beta\rho n,$$

ce qui correspond au résultat de Smoluchowski (celui-ci calculait en réalité non pas le carré moyen de la fluctuation, mais la moyenne de sa valeur absolue).

3. Association de volumes. — La formule (40) présente une importante propriété qui, physiquement, était à prévoir sans raisonnements complexes :

Imaginons de découper le volume total V en trois parties, A , A' , B ; A' est comparable au volume A déjà envisagé, B est beaucoup plus grand ; nous supposons que A et A' sont éloignés l'un de l'autre et nous n'avons pas à admettre pour le moment que le fluide est thermodynamiquement homogène. Désignons par Δn et $\Delta n'$ les fluctuations qui se produisent dans A et dans A' , respectivement, au même instant. On a

$$(41) \quad \overline{(\Delta n + \Delta n')^2} = \overline{\Delta n^2} + \overline{\Delta n'^2} + 2\overline{\Delta n\Delta n'};$$

mais, puisque A et A' sont éloignés et « noyés » en quelque sorte dans le grand réservoir à molécules B , il paraît évident *a priori* que l'on doit avoir

$$(42) \quad \overline{\Delta n\Delta n'} = 0;$$

alors (41) devient

$$(43) \quad \overline{(\Delta n + \Delta n')^2} = \overline{\Delta n^2} + \overline{\Delta n'^2}.$$

Pour le cas particulier où le fluide est thermodynamiquement

(*) Ici β n'a bien entendu plus la même signification que ci-dessus.

homogène, la formule (40) donne aussi bien les fluctuations dans A , dans A' , que dans l'ensemble $A + A'$; les résultats auxquels elle conduit pour ces trois volumes vérifient, comme il convient, la relation (43).

4. Le problème de l'état critique. — Le résultat [40] n'a aucun sens pour un fluide à l'état critique puisque pour cet état le coefficient de compressibilité β est infini. Smoluchowski avait déjà vu cette difficulté et avait cru la résoudre en utilisant dans le développement en série (25) jusqu'aux termes du quatrième degré par rapport à $n_A - n_\alpha$; pour l'état critique on a

$$(44) \quad \partial^2 \Psi / \partial n^2 = 0 \quad \partial^3 \Psi / \partial n^3 = 0$$

et

$$\Psi_A = \Psi_\alpha + (\partial \Psi_\alpha / \partial n_\alpha)(n_A - n_\alpha) + (\partial^4 \Psi / \partial n_\alpha^4)(n_A - n_\alpha)^4 / 24.$$

On trouve alors que

$$(45) \quad \overline{\Delta n^2} = \tau \left[\frac{T}{\rho^2 \cdot \partial^3 P / \partial \rho^3} \right]^{1/2} n^{3/2};$$

τ est une constante qui a la même valeur pour tous les fluides. Ce résultat (45) ne paraît pas satisfaisant non plus, cette fois-ci parce qu'il n'est pas conforme à (43).

Ce sont Ornstein et Zernike [14] qui se sont rendu compte les premiers de ce défaut; soucieux avant tout d'établir une théorie de la diffusion de la lumière, ils n'ont d'ailleurs pas cherché à corriger d'une nouvelle manière la formule (40), mais seulement à lui faire jouer un rôle pas trop gênant dans la théorie de la diffusion. Le problème précis, qui ne concerne pas l'optique, de trouver une formule de fluctuation dans les grands volumes pour l'état critique reste donc entier après les mémoires d'Ornstein et Zernike; il convient d'ajouter que ceux-ci ont eu le mérite considérable d'attaquer le problème des fluctuations dans les petits volumes avec une méthode, à peu près, moléculaire et qui a trouvé sa plus belle application dans le mémoire fondamental de Zernike et Prins [15] sur la diffusion des rayons X par les liquides.

Plus récemment, Rocard [16] a proposé une nouvelle conception de l'état critique, qui se rattache à une théorie générale de l'état liquide dont l'origine remonte à un mémoire d'Einstein [17] et qui a été développée après Einstein par L. Brillouin [18]. Voir aussi L. Brillouin [19] et Lucas [20].

Cette théorie consiste à représenter l'agitation thermique dans les liquides par des trains d'ondes acoustiques dont l'amplitude moyenne est nulle, mais qui ont en moyenne une certaine énergie. Il est certain que cette conception représente *a priori* une bonne part de vérité puisque tout mouvement peut s'analyser sous forme d'ondes sinusoïdales à l'aide de la série de Fourier. Pour aller plus loin, Einstein a supposé que les ondes sont harmoniques, à chacune d'elles correspond une énergie cinétique et une énergie potentielle égales ; l'énergie totale est la somme des énergies de chaque onde. On peut imaginer des ondes libres, pour lesquelles l'énergie potentielle est nulle. La fréquence de ces ondes est limitée supérieurement de manière que le nombre de degrés de liberté relatif aux ondes soit égal au nombre de degrés de liberté déduit de la structure moléculaire. Il est alors facile de procéder à la statistique des ondes et de leur appliquer le principe d'équipartition de l'énergie entre les différents degrés de liberté. Pour obtenir des résultats valables aux basses températures, il suffit de remplacer le principe d'équipartition par la formule de Planck.

Cette théorie de l'état liquide se rattache étroitement à la théorie analogue développée d'abord par Debye pour les solides. Elle se heurte à une difficulté essentielle que ne rencontre pas aussi nettement la théorie du solide : les longueurs d'onde acoustiques que l'on est amené à envisager sont comparables à la distance de deux molécules voisines. Il n'y a aucune vraisemblance, dans le désordre de l'état liquide, pour que les ondes correspondantes soient harmoniques, pour que leur énergie totale soit la somme de leurs énergies partielles. L'application de l'hypothèse des ondes d'agitation thermique à la théorie de la diffusion de la lumière montre d'ailleurs clairement les limites de validité de cette hypothèse : elle permet de prévoir de manière satisfaisante (L. Brillouin [21]) la structure fine de la lumière visible diffusée par un liquide, mais elle échoue à propos de la diffusion des rayons X.

Il faut donc considérer les ondes d'agitation thermique d'après Einstein comme une approximation mathématique commode, valable seulement quand la longueur d'onde acoustique n'est pas trop petite, qui ne prétend pas à la rigueur et qui doit céder le pas aux principes sûrs de la mécanique statistique dès que ceux-ci ne conduisent pas à des calculs inabordables. C'est pourquoi je ne puis admettre le point de vue de Rocard — il faut cependant

retenir de son travail la notion, indiscutable théoriquement, de forces capillaires.

D'une manière plus générale, la théorie des ondes d'agitation thermique mérite le reproche de n'être pas moléculaire ; elle paraît inapte à interpréter des phénomènes comme la biréfringence électrique ou magnétique qui dépendent directement de la structure moléculaire. Cet inconvénient a été sensible même dans la théorie des solides puisque Born et Karman [22] ont jugé utile de perfectionner la théorie de la chaleur spécifique des solides de manière à tenir compte de la structure moléculaire de ces corps. Le chapitre III est destiné à montrer qu'il est possible de donner des ondes d'agitation thermique une définition conforme à la structure moléculaire des liquides et à la mécanique statistique ; ces ondes ne présentent pas la même simplicité intuitive que dans la théorie ancienne : j'ai remis à plus tard d'en tirer des applications parce que ces ondes ne conduisent à aucune conclusion qui ne soit déjà impliquée dans la statistique générale.

Quoiqu'il en soit, il nous reste à trouver une inexactitude dans le raisonnement de Smoluchowski.

5. Le rôle de la pesanteur. — Je crois que cette inexactitude a pour cause l'oubli du rôle de la pesanteur.

Reportons-nous d'abord à de belles expériences de Gouy qui datent de 1893 [23]. Cet auteur a chauffé avec une extrême lenteur — il estimait l'élévation de la température à $0^{\circ}0001$ par heure, un grand nombre de tubes de Natterer diversement remplis d'anhydride carbonique.

La théorie élémentaire du phénomène affirme que les observations doivent être les suivantes : le ménisque qui sépare à basse température le fluide en deux couches se déplace quand on chauffe le tube ; pour les tubes peu remplis de fluide, le ménisque descend et finit par disparaître à la partie inférieure ; pour des tubes plus fortement remplis au contraire, le ménisque monte et vient disparaître à la partie supérieure ; enfin, pour un remplissage unique, intermédiaire entre les précédents, le ménisque reste stationnaire au milieu du tube et s'y estompe brusquement à une certaine température, à ce moment-là, il ne reste plus qu'une phase dans le tube : c'est l'état critique. D'après ces conceptions, il est invraisemblable qu'un expérimentateur puisse observer

l'état critique puisque cette observation nécessiterait : 1° un remplissage mathématiquement exact ; 2° l'absence de la plus minime inégalité de température, car celle-ci aurait pour effet de provoquer d'intenses phénomènes de convection qui trouble-raient l'équilibre.

Cette description théorique choque dès l'abord le sens physique de la continuité, et en effet Gouy a vu autre chose : la température était assez bien définie pour éliminer les convections accidentelles ; le remplissage à réaliser pour observer la disparition du ménisque ailleurs qu'aux extrémités du tube n'est pas difficile à réussir puisque, avec des tubes de 27 centimètres de hauteur, il n'est défini qu'à 7 % près. La disparition du ménisque n'est pas subite à une température déterminée : lorsque la température s'élève, le ménisque se change progressivement en une zone qui présente le phénomène de mirage et dont la hauteur peut atteindre 1 à 2 millimètres ; cette zone s'estompe ensuite peu à peu. Cette modification et cette disparition se produisent au total dans un intervalle de température à 0°001.

Il est facile de donner une interprétation de ces phénomènes, et Gouy n'y a pas manqué. Cette interprétation repose sur le fait omis par la théorie élémentaire que dans un fluide soumis à la pesanteur, la densité varie avec l'altitude ; ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus accentué que le fluide est plus compressible, ce qui est justement le cas d'un fluide dans le domaine critique. Raisonnons sur un tube convenablement rempli et que l'on refroidit très lentement — il est plus commode de raisonner sur le refroidissement. A 1° au-dessus de la température critique, le fluide est à peu près homogène ; à 0°01 la diminution de la densité de bas en haut est appréciable ; ce n'est d'ailleurs pas une fonction linéaire de l'altitude : la compressibilité du fluide, fonction de sa densité, n'est pas la même à tous les niveaux ; à un certain niveau C , qui dépend peu de la température, la compressibilité est maximum : au voisinage de ce niveau le gradient de densité est plus grand qu'ailleurs. A 0°001 de la température critique, le phénomène s'accroît, la variation de densité est assez rapide au voisinage du niveau C pour produire le mirage. Enfin, à la température critique — dont la définition comporte une légère imprécision — la zone de mirage est remplacée par une couche capillaire qui sépare le fluide en deux phases :

en même temps pour chacune des phases la compressibilité a diminué, elles sont à peu près homogènes. Quant à la condition de remplissage, il est facile de voir qu'elle est très vague ; avec un tube de hauteur infinie en particulier, elle se réduit à une inégalité.

Le phénomène peut se mettre en équations. Désignons par ρ la densité au niveau d'altitude z , par P la pression correspondante, par M la masse de la molécule gramme, par g la valeur absolue de l'accélération de la pesanteur. La température est légèrement supérieure à la température critique. L'hydrostatique donne la relation

$$(46) \quad dP/dz = - Mg\rho$$

où

$$(47) \quad \partial P / \partial \rho \cdot d\rho / dz = - Mg\rho$$

où

$$(48) \quad d\rho / dz = - Mg\rho^2\beta.$$

Cette dernière équation montre que ρ varie rapidement avec le niveau puisque β est grand au voisinage de l'état critique. Recherchons le niveau C au voisinage duquel la variation est particulièrement rapide ; pour ce niveau on a

$$d^2\rho / dz^2 = 0$$

où d'après (47)

$$(49) \quad \partial P / \partial \rho - \rho \cdot \partial^2 P / \partial \rho^2 = 0 ;$$

sur l'isotherme il existe une densité ρ_c pour laquelle on a

$$\partial^2 P / \partial \rho^2 = 0,$$

d'autre part, pour cette densité, suivant la forme classique des isothermes, $\partial P / \partial \rho$ est très petit, si bien que cette densité vérifie pratiquement (49) : le niveau C est le niveau de la densité ρ_c .

Ces remarques cessent d'être valables quand la température se rapproche beaucoup de la température critique, c'est-à-dire à partir du moment où expérimentalement apparaît la zone de mirage : dans la zone de mirage, le rapport

$$\partial P / \partial \rho$$

ne peut plus être déduit du réseau des isothermes ; la pression au niveau z ne dépend pas seulement de la densité ρ à ce niveau,

mais aussi des actions capillaires exercées par les couches voisines. Pour ce cas, Rocard a indiqué [24], à la suite d'une théorie de la capillarité, des équations correctes dont il a remis à plus tard la discussion. Je n'ai pas l'intention de faire davantage sur cette question parce que les phénomènes paraissent suffisamment clairs, mais il reste à ce sujet un problème mathématique curieux à traiter.

De toutes ces explications, il résulte qu'il n'existe pas de fluide qui corresponde à la définition classique de l'état critique, état fluide homogène à coefficient de compressibilité infinie ; par conséquent la formule (38) qui s'applique seulement à un fluide homogène, et la formule de fluctuation (40) qui en découle, ne doivent pas être appliquées à cet état. Du même coup, elles ne comportent plus aucune objection sérieuse.

Il reste maintenant à trouver une expression du carré moyen des fluctuations qui s'applique au voisinage immédiat de l'état critique ; c'est là un exercice destiné à assouplir les méthodes de la mécanique statistique plutôt qu'une recherche susceptible de vérifications expérimentales : ces fluctuations en densité se traduisent bien par la diffusion de la lumière, mais l'on ne passe pas assez simplement de l'une à l'autre pour qu'une théorie des fluctuations puisse être considérée comme une théorie de la diffusion.

On peut se demander ce qu'il adviendrait si le champ de pesanteur disparaissait. Il semble à première vue qu'alors la difficulté représentée par (40) reparait. Je ne le pense pourtant pas, car le fluide est toujours soumis à un champ, très localisé mais très intense, le champ dû à la paroi du récipient, qui serait responsable à l'intérieur du fluide d'inhomogénéités analogues à celles dues habituellement à la pesanteur. Ce point est repris plus loin avec quelques détails.

6. Les densités simultanées. — Pour calculer les fluctuations en densité d'une manière générale, j'abandonne la méthode du § 2 ; ce qu'on va lire est la suite du § 1 ; aucune hypothèse particulière n'est faite pour le moment sur le coefficient de probabilité D , sauf que je suppose, pour simplifier, qu'il ne dépend pas du temps.

Envisageons deux fractions A et B du volume total V ; elles

n'ont aucune partie commune et, à part cela, sont quelconques. D'autre part, considérons les molécules deux à deux : le nombre de couples de molécules est égal à

$$(50) \quad \frac{1}{2} N(N-1).$$

Proposons-nous de compter le nombre de ces couples qui ont une molécule dans A et l'autre dans B : à cet effet, introduisons une fonction F_{12} de M_1 et de M_2 qui est égale à 1 quand M_1 est dans A et quand M_2 est dans B et qui est nulle dans les autres cas ; il est clair que dans tous les cas, le produit

$$F_{12} \cdot F_{21}$$

est nul. Le nombre de couples cherché est

$$(51) \quad \Sigma \Sigma (F_{12} + F_{21}) ;$$

la somme double comporte autant de termes $F_{12} + F_{21}$ qu'il y a de couples de molécules. La valeur moyenne du nombre de couples de molécules est donc

$$\frac{1}{2} N(N-1) \iint (F_{12} + F_{21}) D d\omega_{12} \dots d\chi_{12} \dots_N$$

ou, puisque toutes les molécules jouent le même rôle,

$$(52) \quad N(N-1) \iint F_{12} D d\omega_{12} \dots d\chi_{12} \dots_N ;$$

on supprime le facteur F_{12} cependant que l'extension de $d\omega_1$ est limitée à A et celle de $d\omega_2$ à B ; le nombre cherché devient

$$(53) \quad N(N-1) \int_A \int_B \iint D d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \dots d\chi_{12} \dots_N.$$

L'intégrale

$$(54) \quad N(N-1) \iint D d\omega_3 \dots d\chi_{12} \dots_N$$

ne dépend que des coordonnées $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2$; désignons-la par $\nu(x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2)$ ou ν_{12} ; le nombre moyen de couples cherché est alors

$$(55) \quad \int_A \int_B \nu_{12} d\omega_1 d\omega_2.$$

J'ai donné à ν_{12} le nom de densité simultanée aux points M_1 et M_2 . C'est une généralisation de la densité ordinaire $\nu(M)$;

elle peut se généraliser à son tour et il y a lieu d'envisager des densités relatives à 3, 4, ... points à la fois qui se notent ν_{123} , ν_{124} , Par exemple

$$(56) \quad \nu_{123} = N(N-1)(N-2) \iint D d\omega_{45\dots N} d\chi_{12\dots N}.$$

En rapprochant (54) et (7) on voit que

$$(57) \quad (N-1)\nu_1 = \int \nu_{12} d\omega_2,$$

de même

$$(58) \quad (N-2)\nu_{12} = \int \nu_{123} d\omega_3,$$

$$(N-3)\nu_{123} = \int \nu_{1234} d\omega_4,$$

Dans un fluide homogène et isotrope ν_{12} ne dépend que de la distance

$$r_{12} = M_1 M_2$$

que nous désignerons, quand aucune confusion ne sera possible, simplement par r . Hormis le cas des gaz peu comprimés, de telles densités ont été peu considérées jusqu'à présent. L'idée en revient à Ornstein et Zernike [14] : à propos des fluctuations, ils ont utilisé la densité simultanée à deux molécules dans le cas d'un fluide homogène indéfini ; et Zernike et Prins [15] l'ont appliquée avec bonheur à la diffusion des rayons X par les liquides. Je retrouverai, en les généralisant, une partie des résultats d'Ornstein et Zernike, mais je serai obligé de critiquer les autres.

7. Fluctuations en densité et densités simultanées. — Reprenons la fonction F_1 qui a servi à définir la densité simple. Le nombre de molécules contenues dans le volume A est, pour une phase donnée, la somme

$$\Sigma F_1;$$

sa valeur moyenne est

$$(9) \quad n = \int_A \nu_1 d\omega_1;$$

la fluctuation est

$$(59) \quad \Delta n = \Sigma F_1 - \int_A \nu_1 d\omega_1.$$

La valeur moyenne de la fluctuation est nulle, mais il n'en est pas de même de son carré moyen ; le carré de la fluctuation est

$$(60) \quad \Delta n^2 = \Sigma F_1^2 + 2\Sigma\Sigma F_1 F_2 - 2\Sigma F_1 \cdot \int_A v_1 d\omega_1 + \left[\int_A v_1 d\omega_1 \right]^2 ;$$

on remarque que

$$(61) \quad F_1^2 = F_1,$$

$$(62) \quad \left[\int_A v_1 d\omega_1 \right]^2 = \int_A \int_A v_1 v_2 d\omega_1 d\omega_2 = \int_A v_1 v_2 d\omega_{12},$$

et que la valeur moyenne de $2\Sigma\Sigma F_1 F_2$, somme qui comprend $\frac{1}{2} N(N-1)$ termes similaires, peut s'écrire

$$(63) \quad N(N-1) \iint F_1 \cdot F_2 d\omega_{12} \dots d\omega_{N-1} = \int F_1 F_2 v_{12} d\omega_{12} = \int_A v_{12} d\omega_{12} ;$$

le carré moyen de la fluctuation est donc, en tenant compte de la valeur moyenne (9) de ΣF_1 ,

$$(64) \quad \overline{\Delta n^2} = \int_A v_1 d\omega_1 + \int_A (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_{12} ;$$

mais d'après (8) mis sous la forme

$$\int_V v_2 d\omega_2 = N$$

et d'après (57) on a

$$(65) \quad \int_A \int_V (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 = - \int_A v_1 d\omega_1$$

et d'autre part

$$\int_A \int_V (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 = \int_A (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_{12} + \int_A \int_{V-A} (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2,$$

donc

$$(66) \quad \overline{\Delta n^2} = - \int_A \int_{(V-A)} (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 ;$$

ce dernier résultat montre, comme il convenait, que le carré moyen de la fluctuation est le même pour A et pour $V-A$.

On pourrait croire que, parce que l'influence d'une molécule sur une autre diminue très vite avec l'éloignement, la différence $v_{12} - v_1 v_2$ tend rapidement vers 0 quand la distance augmente.

Ce n'est pas tout à fait exact. Nous admettons pour le moment et nous montrerons plus loin que ν_{12} a pour expression une série entière en $1/N$

$$(67) \quad \nu_{12} = \nu_1 \nu_2 (a_{12} + b_{12}/N + c_{12}/N^2 + \dots),$$

où a_{12} , b_{12} , c_{12} , ... ne dépendent que des points M_1 et M_2 et des particularités du fluide dans le voisinage de ces points. Pour la plupart des problèmes, il est permis de négliger tous les termes de la série sauf le premier ; ici nous devons conserver aussi le second. Quand la distance augmente, a_{12} et b_{12} tendent rapidement vers une limite ; la limite de a_{12} est 1, celle de $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ est donc

$$(68) \quad \nu_1 \nu_2 b_{12}/N.$$

(57) s'écrit avec une approximation suffisante en profitant de (8)

$$(69) \quad (N-1)\nu_1 = \nu_1 \int \nu_2 (a_{12} - 1) d\omega_2 + N\nu_1 + \nu_1 \int \nu_2 b_{12} d\omega_2 / N$$

ou

$$(70) \quad \int \nu_2 b_{12} d\omega_2 / N = -1 - \int \nu_2 (a_{12} - 1) d\omega_2 ;$$

le premier membre est fini et comparable au second parce que b_{12} tend vers une valeur non nulle quand la distance augmente.

Appliquons nos différentes formules au cas d'un fluide homogène isotrope, négligeons l'effet perturbateur de la paroi qui détruit toujours l'homogénéité dans son voisinage ; ν est constant, ν_{12} ne dépend que de r ; dans l'intégrale du premier membre de (70), b_{12} peut être regardé comme constant, cela ne constitue une erreur qu'aux très petites distances ; on a alors

$$\int \nu_2 b_{12} d\omega_2 = b_{12} \int \nu_2 d\omega_2 = Nb_{12}$$

et

$$(71) \quad b_{12} = -1 - \int \nu (a_{12} - 1) d\omega_2 ;$$

(66) devient d'après (67)

$$(72) \quad \overline{\Delta n^2} = -\nu^2 \int_A \int_{r-A} (a_{12} - 1) d\omega_1 d\omega_2 - \frac{n(N-n)}{N} b_{12}$$

en remarquant que

$$\int_{r-A} \nu_2 d\omega_2 = N - n ;$$

eu égard aux changements de la région A , le second terme dépend simplement du nombre moyen de molécules qu'elle contient ; le premier terme comporte en facteur $a_{12} - 1$ qui s'annule très vite, quand la distance augmente, les domaines d'intégration A et $V - A$ peuvent être réduits à deux zones très minces longeant la surface limite de A de part et d'autre ; si cette surface n'est pas trop bosselée, le premier terme est proportionnel à l'étendue de cette surface ; il doit être négligeable devant le second pourvu que la région A ne soit pas trop petite ou n'ait pas la forme d'un feuillet. Dans ces conditions, on retiendra que

$$(73) \quad \overline{\Delta n^2} = -n(N - n)b_{12}/N$$

ou

$$(74) \quad \overline{\Delta n^2} = n(N - n)[1 + \nu \int (a_{12} - 1) d\omega_2]/N;$$

Ornstein et Zernike avaient trouvé un résultat de cette forme dans le cas où N est beaucoup plus grand que n , c'est-à-dire quand il est permis d'écrire

$$n(N - n)/N = n.$$

Il nous reste, pour terminer l'étude du fluide homogène, à calculer b_{12} , ou a_{12} , en fonction des données statistiques. Mais c'est une erreur de traiter les problèmes relatifs au fluide théorique en supposant qu'il n'y a pas de champ extérieur, ce champ est indispensable pour articuler les raisonnements ; son existence entraîne que le fluide n'est pas homogène, il est impossible d'avoir alors, comme nous l'avons fait ci-dessus, une opinion empirique sur les propriétés de b_{12} aux grandes distances ; nous ne parviendrons à élucider la question des fluctuations en densité d'une manière assez générale que par l'application stricte et minutieuse des relations fondamentales.

8. Equilibre thermodynamique. — La répartition des molécules d'un fluide placé dans un champ de forces extérieur, invariable et maintenu à température constante a déjà été examinée dans la brochure [11] ; les termes en $1/N$ avaient paru alors négligeables et cette ancienne analyse est insuffisante pour notre objet actuel ; une méthode différente va nous permettre de combler cette lacune tout en retrouvant les résultats déjà connus ; le principe en est

dû à Ursell [25], il a été repris par Fowler [26] dans sa mécanique statistique. Ces auteurs ne paraissent avoir envisagé que les problèmes relatifs à un gaz modérément comprimé non soumis à un champ extérieur. L'énergie totale du fluide est

$$(75) \quad E = \sum \frac{1}{2} m (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \sum f_1 + \sum \sum f_{12};$$

m est la masse d'une molécule, f_1 le potentiel d'où dérive le champ de forces extérieur ; f_1 comprend notamment un champ répulsif très localisé mais intense, qui empêche les molécules de traverser la paroi ; cette interprétation mathématique d'une paroi physique est certainement très inexacte, mais indispensable, faute de mieux, pour que les équations forment un tout complet. f_{12} est l'énergie mutuelle de deux molécules, fonction de la distance r de leurs centres ; cette énergie s'annule quand la distance dépasse le rayon d'action moléculaire L , très petit devant les dimensions du récipient ; elle devient infinie, et positive, lorsque la distance r est inférieure au diamètre moléculaire σ . Dans (75) la première somme est l'énergie cinétique Ec , elle comprend N termes ; le reste est l'énergie potentielle Ep , la seconde somme comprend N termes et la dernière en comprend autant qu'il y a de couples de molécules, c'est-à-dire $\frac{1}{2} N(N - 1)$.

Éliminons les vitesses des formules qui nous seront utiles ; définissons d'abord ψ_c par la relation

$$(76) \quad \int \exp. [(\psi_c - E_c)/kT] d\chi_{12\dots N} = 1;$$

introduisons alors

$$\psi_p = \psi - \psi_c,$$

on a

$$\int \exp. [(\psi_p - E_p)/kT] d\omega_{12\dots N} = 1$$

ou

$$(77) \quad \exp(-\psi_p/kT) = \int \exp(-E_p/kT) d\omega_{12\dots N};$$

considérons

$$(78) \quad D_p = \exp [(\psi_p - E_p)/kT]$$

nous avons

$$(79) \quad v_1 = N \int D_p d\omega_{23\dots N}$$

$$(80) \quad v_{12} = N(N-1) \int D_p d\omega_{34\dots N},$$

ce qui simplifie les formules (7) et (54).

Il est commode, pour alléger l'écriture, de poser

$$(81) \quad g_1 = \exp(-f_1/kT) \quad g_{12} = \exp(-f_{12}/kT) - 1;$$

à l'intérieur du récipient, si le champ extérieur est faible, g_1 diffère peu de 1 ; à l'extérieur, au contraire, g_1 est nul ; quant à g_{12} , c'est une fonction de r qui est nulle pour $r > L$, qui est égale à -1 pour $r < 0$ et qui reste finie pour les autres valeurs de r . Au total, cette fonction n'est différente de 0 que pour un très petit domaine de valeurs de r . Nous pouvons écrire :

$$(82) \quad \exp(-E_p/kT) = g_1 g_2 \dots g_N \cdot (1 + g_{12})(1 + g_{13}) \dots (1 + g_{(N-1)N});$$

Dans la suite, le produit des parenthèses sera désigné par $A_{123\dots N}$. Développons ce produit, puis ordonnons les termes d'après le nombre de points, M_1, M_2, M_3, \dots , qu'ils font intervenir, en commençant par ceux qui en comprennent le moins. Il vient

$$(83) \quad A_{12\dots N} = 1 + \frac{1}{2} \Sigma \Sigma g_{12} + \Sigma \Sigma \Sigma \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{23} \right) + \dots;$$

dans les sommes multiples, toutes les combinaisons des indices sont à retenir et il faut distinguer par exemple g_{12} et g_{21} ; avec ces conventions, la somme double comporte $N(N-1)$ termes, les sommes triples en comportent $N(N-1)(N-2)$ et ainsi de suite. On pose encore :

$$(84) \quad V_p = \int g_1 d\omega_1 \quad N g_1 = j_1 V_p;$$

d'après les remarques faites sur la fonction g_1 , dans le cas d'un champ de forces peu intense V_p se confond presque avec le volume V et j_1 , si le fluide est quasi homogène, avec la densité ν . Utilisons (82) et (83) pour transformer (77) ; on trouve que

$$(85) \quad \exp(-\psi_p/kT) = V_p^N \left[1 + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \int \frac{1}{2} g_{12} j_1 j_2 d\omega_{12} \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \left(1 - \frac{2}{N} \right) \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{23} \right) j_1 j_2 j_3 d\omega_{123} + \dots \right];$$

le crochet sera désigné par $A(N)$; il se présente comme une série, limitée, de termes très nombreux ; comme pour tous les développements analogues de la théorie cinétique, on pourra ne conserver que les premiers termes, parce que les termes sont de degré croissant, par rapport à j , c'est-à-dire, à peu près, par rapport à la densité et parce que les facteurs qui figurent dans les intégrales

$$g_{12} \quad g_{12}g_{13} \quad g_{12}g_{13}g_{23}$$

deviennent nuls dès que deux des centres de molécules intéressés s'écartent l'un de l'autre.

Essayons de transformer ν_1 donné par (79) comme nous venons de faire pour (77). Nous devons ordonner différemment les termes de $A_{12\dots N}$; considérons un terme quelconque obtenu en effectuant les produits de parenthèses, par exemple

$$g_{12}g_{13}g_{34}g_{67}g_{68}g_{89} ;$$

nous le partageons en deux facteurs, l'un qui s'annule nécessairement quand l'une quelconque des molécules qui y figure s'éloigne suffisamment de M_1 , l'autre qui au contraire ne s'annule pas nécessairement ; ici les deux facteurs sont respectivement

$$g_{12}g_{13}g_{34} \quad \text{et} \quad g_{67}g_{68}g_{89} ;$$

le premier facteur sera appelé facteur lié à la molécule 1 ; rapprochons tous les termes qui contiennent le même facteur lié, leur somme est

$$(86) \quad g_{12}g_{13}g_{34} \cdot A_{567\dots N} ;$$

Nous ordonnons ensuite les termes ainsi groupés d'après le nombre de molécules qui figurent dans le terme lié :

$$(87) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{12\dots N} = & A_{23\dots N} + \Sigma g_{12} A_{34\dots N} + \Sigma \Sigma \left(\frac{1}{2} g_{12}g_{13} + g_{12}g_{23} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} g_{12}g_{13}g_{23} \right) A_{45\dots N} + \Sigma \Sigma \Sigma \left(g_{12}g_{23}g_{34} + \frac{1}{2} g_{12}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2} g_{12}g_{13}g_{24}g_{34} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} g_{12}g_{13}g_{14}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2} g_{12}g_{13}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{6} g_{12}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24}g_{34} \right. \\ & \left. + g_{12}g_{13}g_{23}g_{24} + \frac{1}{6} g_{12}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2} g_{12}g_{13}g_{14}g_{23} + g_{12}g_{13}g_{24} + \frac{1}{2} g_{12}g_{23}g_{24} \right) \\ & A_{56\dots N} + \dots ; \end{aligned} \right.$$

la somme simple comporte $N - 1$ termes, la somme double $(N - 1)(N - 2)$, la somme triple $(N - 1)(N - 2)(N - 3)$ et

ainsi de suite ; les indices 2, 3, 4, ... N peuvent permuer de toutes les manières possibles. (79) combiné avec (78) et (85) nous donne alors

$$(88) \quad \left\{ \begin{aligned} v_1 = & j_1 [A(N-1) + A(N-2) \left(1 - \frac{1}{N}\right) \int g_{12} j_2 d\omega_2 \\ & + A(N-3) \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + g_{12} g_{23} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23}\right) j_2 j_3 d\omega_{23} + \dots] / A(N). \end{aligned} \right.$$

Négligeons désormais les termes en $1/N^2$ devant les termes en $1/N$; il est alors légitime de poser

$$(88 \text{ bis}) \quad A(N-S)/A(N) = [A(N-1)/A(N)]^S \left[1 - \frac{1}{2N} S(S-1)(\theta-1)\right];$$

S est un entier petit devant N , θ un nombre constant dans le fluide ; posons encore

$$(89) \quad q_1 = j_1 A(N-1)/A(N),$$

il vient

$$(90) \quad \begin{aligned} v_1 = & q_1 \left[1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right)^\theta \int g_{12} q_2 d\omega_2 \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{3}{N}\right)^\theta \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + g_{12} g_{23} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23}\right) q_2 q_3 d\omega_{23} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Malgré les remarques qui suivent l'équation (85), cette série d'intégrales (dont le nombre de termes est fini) est très peu convergente. Pour le montrer supposons que le champ extérieur, en dehors du champ dû à la paroi, se réduise au seul champ de pesanteur ; négligeons les termes $1/N$. Choisissons par exemple le point M_1 à 1 millimètre de la paroi ; essayons de limiter la série aux premiers termes ; q_1, q_2, q_3, \dots ne dépendant que de l'altitude des points M_1, M_2, M_3, \dots , respectivement ; il en résulte que les intégrales comme

$$\int g_{12} q_2 d\omega_2 \quad \int g_{12} g_{13} q_2 q_3 d\omega_{23},$$

ne dépendent de même que de l'altitude de M_1 . Ainsi nous prévoyons que la densité ν n'est fonction que de l'altitude dans un fluide soumis à la pesanteur ; ce n'est pourtant expérimentalement pas exact à 1 millimètre de la paroi à cause des phénomènes capillaires. Au moins pour traiter de ces phénomènes nous serons

obligés de prendre dans la série des termes de rang très élevé de manière qu'ils fassent intervenir le champ au voisinage de la paroi : à l'intégrale de rang p correspond un domaine d'intégration qui s'étend jusqu'à une distance pL du point M_1 ; il faudra donc tenir compte de termes de rang p tels que

$$pL = 1\text{mm.}$$

Malgré tout, les termes de rang comparable à N sont absolument négligeables.

Le résultat (90) est donc peu maniable. Nous allons le mettre sous une forme bien meilleure de la manière suivante : l'équation (90) peut être considérée comme une équation intégrale où $q(x, y, z)$ est une fonction inconnue ; on résout donc cette équation par itération en prenant comme première approximation

$$q_1 = v_1 ;$$

on néglige les termes en $1/N$. En deuxième approximation il vient

$$(91) \quad q_1 = v_1 \left[1 - \int g_{12} v_2 d\omega_2 \right],$$

et finalement, en quatrième approximation,

$$(92) \quad \left\{ \begin{aligned} q_1 = v_1 & \left\{ 1 - \int g_{12} v_2 d\omega_2 - \int \left(-\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} \right) v_2 v_3 d\omega_{23} \right. \\ & - \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{14} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} g_{24} g_{34} \right. \\ & + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{14} g_{23} g_{24} g_{34} + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{14} \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} g_{12} g_{23} g_{24} g_{34} \right) v_2 v_3 v_4 d\omega_{234} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

On obtient, semble-t-il, une relation un peu plus simple en prenant le logarithme des deux membres. En rapprochant (84) et (81) on a, en désignant par K une constante,

$$(93) \quad \log q = K - f/kT,$$

et

$$(94) \quad \left\{ \begin{aligned} K - f_1/kT = \log v_1 & - \int g_{12} v_2 d\omega_2 - \int \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} v_2 v_3 d\omega_{23} \\ & - \int \left(\frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{14} g_{23} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{14} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} g_{24} g_{34} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{24} g_{34} \right) v_2 v_3 v_4 d\omega_{234}. \end{aligned} \right.$$

Je pense qu'au contraire de (90) la série du second membre de (94) est rapidement convergente ; d'abord elle est plus simple, chaque intégrale comporte sensiblement moins de termes ; d'autre part, et c'est là un renseignement bien indirect et peu mathématique, elle permet, avec peu de termes, de rendre compte des phénomènes capillaires, en particulier de l'existence de couches capillaires non planes dans un champ à surfaces de niveau horizontales.

Je n'insiste pas sur ce point parce que la formule (94) est déjà un peu en dehors de mon sujet. Je rappelle seulement comment l'équation d'état se déduit de (94) : on suppose d'abord que sous l'action du champ extérieur, dont les surfaces équipotentielles sont des plans horizontaux, le fluide reste homogène à l'échelle moléculaire ; dans les intégrales on peut confondre ν_2, ν_3, \dots avec ν_1 . On a donc :

$$K - f_1/kT = \log \nu_1 - \nu_1 \int g_{12} d\omega_2 - \frac{1}{2} \nu_1^2 \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \dots ;$$

ou, en dérivant par rapport à z et en supprimant l'indice 1 là où il devient inutile,

$$- (\partial f / \partial z) / kT = \partial \nu / \partial z (1/\nu - \int g_{12} d\omega_2 - \nu \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \dots) ;$$

mais la pression au niveau z est donnée par la formule

$$P = \int_z^\infty \nu \partial f / \partial z . dz ;$$

il vient donc en intégrant

$$(95) \quad P/kT = \nu - \frac{1}{2} \nu^2 \int g_{12} d\omega_2 - \frac{1}{3} \nu^3 \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \dots ;$$

C'est l'équation d'état découverte par Ursell [25] [26] et qui a fait l'objet d'une étude récente de Mayer [79].

Par des procédés analogues à ceux qui ont servi pour ν_1 , calculons maintenant ν_{12} d'après la relation (80). Pour éliminer des formules inutiles, nous donnerons de la densité simultanée deux évaluations distinctes, la première obtenue en négligeant les termes en $1/N$, valable aux petites distances r ; la seconde, qui tiendra compte des termes en $1/N$, valable seulement aux grandes distances. Autrement dit nous allons calculer : 1° a_{12} , 2° b_{12} quand la distance r est grande (voir (67)).

Pour le premier cas, on écrira comme en (87)

$$(96) \left\{ \begin{aligned} & A_{123\dots N} = A_{34\dots N} + \Sigma(g_{13} + g_{23} + g_{13}g_{23})A_{45\dots N} \\ & + \Sigma\Sigma\left(\frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + g_{13}g_{34} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24}g_{34} + g_{23}g_{34} \right. \\ & + g_{13}g_{24} + g_{13}g_{23}g_{34} + g_{13}g_{14}g_{23} + g_{13}g_{23}g_{24} + g_{13}g_{24}g_{34} + g_{13}g_{14}g_{24}g_{34} \\ & \left. + g_{13}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24}g_{34}\right)A_{56\dots N+\dots} \end{aligned} \right.;$$

les sommes sont ordonnées d'après le nombre d'indices permutable qu'elles font intervenir ; dans la somme simple, c'est l'indice 3 qui peut être remplacé par n'importe lequel des indices 4, 5, ..N ; dans la somme double, ce sont les indices 3 et 4 qui peuvent permuter entre eux et avec n'importe lequel des indices 5, 6, ...N. A la somme simple correspondent, avec l'approximation étudiée, N permutations ; à la somme double N^2 , et ainsi de suite (80) donne alors

$$(97) \left\{ \begin{aligned} & v_{12} = q_1 q_2 \exp(-f_{12}/kT) \left\{ 1 + \int (g_{13} + g_{23} + g_{13}g_{23}) q_3 d\omega_3 \right. \\ & \left. + \int \left(\frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + \dots \right) q_3 q_4 d\omega_{34} + \dots \right\} ; \end{aligned} \right.$$

on remplace q par son expression tirée de (92), on ordonne les intégrales obtenues d'après le nombre de points M qu'elles font intervenir et on obtient le premier résultat cherché

$$(98) \left\{ \begin{aligned} & v_{12} = v_1 v_2 \exp(-f_{12}/kT) \left\{ 1 + \int g_{13}g_{23} v_3 d\omega_3 + \int (g_{13}g_{24}g_{34} + g_{13}g_{14}g_{24}g_{34} \right. \\ & \left. + g_{13}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24}g_{34}) v_3 v_4 d\omega_{34} + \dots \right\} . \end{aligned} \right.$$

Si les points M_1 et M_2 sont éloignés, tous les produits comme

$$g_{13}g_{23} \quad g_{13}g_{24}g_{34} \quad \dots$$

sont nuls, f_{12} est nul aussi, et (98) se réduit à

$$v_{12} = v_1 v_2.$$

Quand M_1 et M_2 sont, au contraire, voisins, les points M_3, M_4, \dots ne peuvent d'ailleurs s'en écarter sans que les mêmes produits ne s'annulent si bien que les intégrales ne font intervenir que le voisinage immédiat des points M_1 et M_2 . On doit considérer la série d'intégrales comme assez rapidement convergente.

Les formules (94) et (98) et autres analogues sont assez difficiles à développer quand on fait choix d'une loi de forces particulière,

mais elles ont le mérite de la rigueur ; elles s'appliquent aux milieux gazeux, liquides, à la zone de séparation entre un liquide et le gaz qui le surmonte. Il n'y a aucune raison pour qu'elles ne s'appliquent pas à l'état cristallisé. Jusqu'à présent, elles n'ont qu'un intérêt théorique. Nous allons maintenant arriver avec le calcul de b_{12} à une relation immédiatement utilisable et valable quelle que soit la loi de forces.

Reprenons l'identité (96) en supposant que M_1 et M_2 sont éloignés l'un de l'autre d'une distance grande devant L . Alors, des termes tels que

$$g_{13}g_{23} \quad g_{13}g_{23}g_{34} \quad \dots$$

sont nuls ; (96) se simplifie

$$(99) \left\{ \begin{aligned} A_{123\dots N} = & A_{34\dots N} + \Sigma(g_{13}g_{23})A_{45\dots N} + \Sigma\Sigma\left(\frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + g_{13}g_{34} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24}g_{34} + g_{23}g_{34} + g_{13}g_{24} \right)A_{56\dots N} + \dots \end{aligned} \right\};$$

il est commode de poser

$$(100) \quad \left\{ \begin{aligned} g_{134} &= \frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + g_{13}g_{34} \\ g_{234} &= \frac{1}{2}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24}g_{34} + g_{23}g_{34} \\ g_{1345} &= g_{13}g_{34}g_{45} + \frac{1}{2}g_{13}g_{34}g_{35}g_{45} + \dots \end{aligned} \right.$$

(99) devient alors

$$\left\{ \begin{aligned} A_{123\dots N} = & A_{34\dots N} + \Sigma g_{13}A_{45\dots N} + \Sigma g_{23}A_{45\dots N} + \Sigma\Sigma g_{13}g_{24}A_{56\dots N} + \dots \\ & + \Sigma\Sigma\dots\Sigma g_{13\dots P}g_{2(P+1)}\dots g_{S(S+1)}A_{(S+1)(S+2)\dots N} + \dots \end{aligned} \right.$$

la somme multiple d'ordre (P, S) comporte

$$(N-2)(N-3)\dots(N-S-1)$$

termes équivalents, c'est-à-dire, avec une approximation suffisante en admettant que les seuls termes utilisés correspondent à une valeur de S petite devant N ,

$$N^S[1 - \frac{1}{2}S(S-1)/N].$$

(80) donne alors

$$(101) \quad \left\{ \begin{aligned} v_{12} = & q_1q_2 \left\{ 1 - \frac{1}{N} + \left(1 - \frac{3}{N}\right) \int (g_{13} + g_{23})q_3d\omega_3 + \dots \right. \\ & + \left[1 - \frac{1}{2}S(S-1)/N\right] \int g_{13\dots P}q_3q_4\dots q_Pd\omega_{34\dots P} \times \\ & \left. \int g_{(P+1)(P+2)\dots S}q_{(P+1)}q_{(P+2)}\dots q_Sd\omega_{(P+1)(P+2)\dots S} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ici une remarque un peu délicate : puisqu'on néglige des termes où une chaîne continue de molécules, chacune d'elles se trouvant dans le rayon d'action d'au moins une des autres, relie la molécule 1 à la molécule 2, a-t-on le droit d'appliquer le résultat (101) lorsque M_1 et M_2 sont distants par exemple de 1 millimètre ? Un droit analogue n'existe pas pour l'équation (90) ; mais il faut faire attention que la chaîne de molécules considérée à la suite de (90) a une extrémité libre soumise à la seule condition de longer la paroi ; ici la chaîne de molécules a une extrémité fixe en M , les domaines d'intégrations relatifs à cette dernière chaîne sont donc beaucoup plus restreints maintenant et je crois pouvoir admettre que la solution (101) est suffisante.

Récrivons l'expression (90) de ν à l'aide des notations (100) ; il vient

$$(102) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 &= q_1 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \int g_{12} q_2 d\omega_2 + \dots \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{2} \right) P(P-1)N \int g_{12} \dots q_1 q_2 \dots q_P d\omega_{23} \dots_P + \dots \right\} . \end{aligned} \right.$$

formons le produit $\nu_1 \nu_2$ à l'aide de cette dernière expression, on écrira pour plus de clarté

$$\left\{ \begin{aligned} \nu_1 &= q_1 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \int g_{13} q_3 d\omega_3 + \dots \right\} \\ \nu_2 &= q_2 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \int g_{24} q_4 d\omega_4 + \dots \right\} ; \end{aligned} \right.$$

une fois le produit effectué, on peut permuter les indices de manière que le terme général de $\nu_1 \nu_2$ soit le même que celui de ν_{12} , au facteur entre crochet près ; dans le cas de $\nu_1 \nu_2$ ce facteur doit être remplacé par

$$1 - \frac{1}{2} \theta P(P-1)/N - \frac{1}{2} \theta S(S-1)/N ;$$

la différence $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ a alors un terme général du même genre ; le facteur entre crochet doit être remplacé par

$$- \theta P(S-P)/N ;$$

cette différence a donc la forme d'un produit ; si on pose,

$$(103) \quad \nu_1 b_1 = q_1 \theta^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + 2 \int g_{13} q_3 d\omega_3 + 3 \int g_{134} q_3 q_4 d\omega_{34} + \dots \right\} ,$$

on a, à l'approximation cherchée,

$$(104) \quad \nu_{12} - \nu_1 \nu_2 = \nu_1 \nu_2 b_{12}/N = - \nu_1 \nu_2 b_1 b_2/N$$

où

$$(105) \quad b_{12} = - b_1 b_2,$$

formules valables seulement si r_{12} n'est pas petit. $b(M_2)$ apparaît comme une expression qui ne dépend, une fois le fluide donné, que des coordonnées du point M_1 .

Ornstein et Zernike [27] ont cherché à résoudre des problèmes analogues à ceux qui viennent d'être traités ; essentiellement, ils se sont efforcés de calculer une fonction analogue à ν_{12} dans le cas d'un fluide homogène. Leur résultat est fort différent de (97) quoique le point de départ soit le même. Il me semble que certains de leurs raisonnements manquent de rigueur : par exemple ils découpent le fluide en petits éléments de volume très voisins, contenant seulement quelques molécules ; ils admettent ensuite que les forces exercées par les molécules d'un élément sur les molécules de l'autre se résument en une force unique dirigée suivant la droite qui joint les centres des deux éléments : cette affirmation est certainement inexacte quand les deux éléments se touchent. Un exposé clair et concis des idées d'Ornstein et Zernike a été donné par Didlauskis [28].

9. Nouvelles formules de fluctuations. — La densité ν_1 est fonction : 1° de M_1 2° de la température, 3° du champ extérieur, 4° de N . Calculons d'après (102)

$$\partial \nu_1 / \partial N,$$

en négligeant les termes en $1/N$; de (88 bis) et (89) on déduit après quelques calculs

$$\partial \log q_1 / \partial N = \theta / N ;$$

et on voit immédiatement que

$$(106) \quad \nu_1 b_1 = N \theta^{-\frac{1}{2}} \partial \nu_1 / \partial N ;$$

$\partial \nu_1 / \partial N$ est le taux de variation de la densité moléculaire au point N_1 quand on ajoute une molécule dans le récipient. Comme

$$\int \nu_1 d\omega_1 = N,$$

on a

$$\int N \partial v_1 / \partial N d\omega_1 = N$$

et

$$(107) \quad \int v_1 b_1 d\omega_1 = N \theta^{-\frac{1}{2}}.$$

La relation (70) que je récris,

$$\int v_2 b_{12} d\omega_2 / N = -1 - \int v_2 (a_{12} - 1) d\omega_2$$

devient donc

$$(108) \quad \theta^{-\frac{1}{2}} b_1 = 1 + \int v_2 (a_{12} - 1) d\omega_2,$$

en commettant une erreur insignifiante, parce que l'on confond b_{12} avec $-b_1 b_2$ même pour r_{12} très petit.

Les raisonnements qui ont conduit de (66) à (73) peuvent être repris sans modification maintenant dans le cas d'un fluide inhomogène et donnent pour le carré moyen des fluctuations l'expression

$$(109) \quad \overline{\Delta n^2} = \theta^{-\frac{1}{2}} \int_A v_1 b_1 d\omega_1 \cdot \int_{V-A} v_1 b_1 d\omega_1 / \int_V v_1 b_1 d\omega_1$$

résultat valable seulement dans le cas où le volume A contient en moyenne un grand nombre de molécules, où la surface qui limite ce volume est à peu près lisse. Si le volume V est beaucoup plus grand que le volume A , on a sensiblement

$$(110) \quad \overline{\Delta n^2} = \theta^{-\frac{1}{2}} \int_A v_1 b_1 d\omega_1.$$

10. Fluctuations dans le champ de pesanteur. — La fonction $b(M)$ définie par (103) peut s'exprimer très simplement quand le champ de forces extérieur est uniforme, ce qui est le cas du champ de pesanteur défini par le potentiel

$$f(M) = mgz;$$

m est la masse d'une molécule, g est l'accélération de la pesanteur en valeur absolue, z est l'altitude.

Calculons $\partial\nu/\partial z$ d'après l'équation (90) ; au préalable on néglige les termes en $1/N$. On remarque par exemple que

$$(111) \quad \frac{\partial}{\partial z_1} \int g_{12} q_2 d\omega_2 = \int g_{12} (\partial q_2 / \partial z_2) d\omega_2$$

et de plus que

$$kT \cdot \partial q / \partial z = -mgq ;$$

il vient

$$kT \cdot \partial \nu_1 / \partial z_1 = -mg[j_1 + 2j_1 \int g_{12} j_2 d\omega_2 + 3j_1 \int g_{123} j_2 j_3 d\omega_{23} + \dots] ;$$

on reconnaît dans le crochet l'expression (103) de $\nu_1 b_1 \theta^{-\frac{1}{2}}$. Si bien que nous arrivons finalement à la relation

$$(112) \quad kT \cdot \partial \nu_1 / \partial z_1 = -mg \nu_1 b_1 \theta^{-\frac{1}{2}}$$

qui donne b sous une forme très maniable.

Appliquons ce résultat au calcul du carré moyen (110) ; pour simplifier, choisissons comme volume A un cylindre vertical limité par deux faces horizontales de section S ; supposons de plus que les couches d'égales densités soient horizontales à l'intérieur du cylindre, alors ν est fonction seulement de z . On a

$$\overline{\Delta n^2} = - (SkT/mg) \int \partial \nu / \partial z dz,$$

l'intégrale est prise sur la hauteur du cylindre ; désignons par ν_2 la densité à la base, par ν_1 la densité au sommet, on a

$$(113) \quad \overline{\Delta n^2} = SkT \frac{\nu_2 - \nu_1}{mg}.$$

Introduisons dans cette formule des grandeurs plus familières : remplaçons k par R/N_0 , ν par $N_0 \rho$, m par M/N_0 ; M est la masse moléculaire, ρ la densité en nombre de molécules gramme par unité de volume. Il vient

$$(114) \quad \overline{\Delta n^2} = N_0 RT \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{Mg} S.$$

La formule (114) est la réponse au problème que nous avons posé à la fin du § 5. Elle est satisfaisante parce que : 1° elle donne pour le carré moyen des fluctuations une valeur finie même au voisinage du domaine critique, 2° elle satisfait à la relation (43) comme d'ailleurs la formule préliminaire (110), 3° elle redonne,

lorsque le fluide est loin de l'état critique, le résultat de Smoluchowski (40). En effet, loin de l'état critique, en supposant que dans le cylindre A le fluide ne présente qu'une seule phase, liquide ou gazeuse, on a sensiblement d'après (47) et (48)

$$\rho_2 - \rho_1 = - (\partial P / \partial \rho)^{-1} \cdot M g \rho (z_2 - z_1) = - M g \rho^2 \beta (z_2 - z_1);$$

dans ces équations ρ représente la densité moyenne. Il vient d'après (114)

$$\overline{\Delta n^2} = N_0 R T \rho^2 \beta S(z_1 - z_2),$$

mais

$$n = N_0 \rho S(z_1 - z_2)$$

est le nombre de molécules contenues dans le cylindre, si bien que l'on retrouve la formule

$$\overline{\Delta n^2} = R T \beta \rho n.$$

Imaginons maintenant que la pesanteur tende vers zéro. La formule (114) perd toute signification à la limite, si la température est la température critique, parce qu'alors la densité n'est plus une fonction de l'altitude z . Les variations de la densité à l'intérieur du fluide ne sont plus commandées seulement par le champ de pesanteur, mais encore par le champ à la paroi, le phénomène est sous la dépendance des forces capillaires introduites par Rocard [24]. Pour éliminer les parois, on peut imaginer qu'elles s'éloignent indéfiniment en même temps que le champ tend vers zéro ; l'équation du problème fait intervenir l'expression

$$\partial^2 v / \partial x^2 + \partial^2 v / \partial y^2 + \partial^2 v / \partial z^2,$$

il en résulte que l'effet de la paroi ne diminue pas quand elle s'éloigne ; il est impossible de la négliger. La formule de fluctuation que nous pouvons retenir alors est (109) ou (110) : elle montre que les fluctuations restent de toute manière finies.

11. Formule d'Ornstein et Zernike. — Dans le cas d'un fluide quasi-homogène, la relation (112) devient d'après (48), en supprimant les indices devenus inutiles

$$k T N_0 M g \rho^2 \beta = m g \nu b_0^{-\frac{1}{2}}$$

ou

$$(115) \quad b_0^{-\frac{1}{2}} = R T \rho \beta;$$

mais (108) s'écrit, en supprimant là aussi des indices inutiles, et puisque le fluide est par surcroît isotrope,

$$b\rho^{-\frac{1}{2}} = 1 + 4\pi\nu \int [a(r) - 1]r^2dr.$$

On a donc

$$(116) \quad 4\pi\nu \int [a(r) - 1]r^2dr = RT\beta\rho - 1.$$

Cette importante formule est due, avec des notations différentes, à Ornstein et Zernike (voir [28]). Ces auteurs l'établirent beaucoup plus facilement qu'ici, ils ne considéraient que le cas d'un fluide homogène et n'eurent qu'à combiner (40) et (74). J'en donnerai une démonstration directe et qui fait appel au théorème statistique de Lionville à propos de la diffusion de la lumière. Je rappelle que a_{12} a été introduit par (67); $4\pi\nu a(r)r^2dr$ représente le nombre de molécules qui se trouve en moyenne dans la couche sphérique de rayon r , d'épaisseur dr , centrée sur une molécule. $a(r)$ est nul pour $r < 0$ et est égal à 1 quand r dépasse largement le rayon d'action L des forces intermoléculaires; les valeurs intermédiaires de $a(r)$ peuvent être déduites de la diffusion des rayons X par le liquide suivant le procédé donné par Zernike et Prins [15] (la méthode de calcul a été précisée récemment par Randall [87]).

Dans un gaz parfait, on a

$$RT\beta\rho - 1 = 0;$$

pour un liquide la même quantité est négative; prenons, pour fixer les idées, le benzène, quoique ses molécules ne puissent guère passer pour sphériques. On a alors, en c. g. s.,

$$R = 8,3.10^7 \quad T = 290^\circ \quad \beta = 88.10^{-12} \quad \rho = 0,011$$

et

$$RT\beta\rho - 1 = -0,98;$$

au voisinage du point critique cette quantité est au contraire positive: il semble qu'alors les molécules aient tendance à se grouper en amas laissant entre eux un vide relatif.

La formule (116) doit rendre service dans l'interprétation des diagrammes de rayons X dus à la diffusion de ces rayons par les fluides; il est curieux qu'elle ne figure pas dans le mémoire [15] de Zernike et Prins sur la question, toutefois ces auteurs y font implicitement allusion au cours de remarques qui terminent leur

mémoire. Cette omission a entraîné une erreur de Gingrich et Warren [29] qui ont cru pouvoir poser

$$4\pi\nu \int [a(r) - 1]r^2 dr = -1,$$

c'est-à-dire sous une autre forme

$$\frac{1}{\nu} \int \nu^2(a_{12} - 1)d\omega_2 = -1;$$

alors qu'une relation exacte voisine est

$$\frac{1}{\nu} \int (\nu_{12} - \nu^2)d\omega_2 = -1.$$

Gingrich et Warren ont ainsi utilisé une relation presque exacte pour un liquide, mais très inexacte au voisinage de point critique. Il faut reconnaître que la distinction entre ν_{12} et $\nu_2 a_{12}$ est un peu subtile.

CHAPITRE II

FLUCTUATIONS EN DENSITÉ ET EN CONCENTRATION DANS LES MÉLANGES BINAIRES

1. Définitions. — Deux corps purs sont mélangés dans un récipient de volume V et forment une ou plusieurs phases ; il n'y a aucune réaction chimique entre eux. Le récipient contient N molécules du premier constituant et N' du second.

Une fraction A du volume total contient un nombre variable de molécules de chaque constituant. Nous désignons respectivement par n et par n' , les valeurs moyennes de chacun de ces nombres et par

$$n + \Delta n \quad \text{et} \quad n' + \Delta n',$$

les valeurs variables. Δn et $\Delta n'$, sont des fluctuations qui restent toujours petites devant n et n' ; les valeurs moyennes des fluctuations sont nulles :

$$(117) \quad \overline{\Delta n} = 0 \quad \overline{\Delta n'} = 0,$$

Il n'en est pas de même des carrés moyens

$$(118) \quad \overline{\Delta n^2} \quad \text{et} \quad \overline{\Delta n'^2},$$

et aussi du produit moyen

$$(119) \quad \overline{\Delta n \Delta n'}.$$

Nous nous proposons d'étudier ces moyennes, qui se rattachent au problème de diffusion de la lumière par les mélanges binaires ; nous séparons d'ailleurs complètement cette étude des recherches qui intéressent directement la diffusion.

Nous supposons d'abord que le fluide contenu dans le volume A est homogène. Les densités moléculaires moyennes, respectivement ν et ν' y sont constantes et ont pour expression :

$$\nu = n/A \quad \nu' = n'/A ;$$

nous définissons aussi la densité globale en nombre de molécules par unité de volume

$$(n + \Delta n + n' + \Delta n')/N_0 A,$$

et la concentration

$$(n' + \Delta n')/(n + \Delta n);$$

la densité globale et la concentration ont pour valeur moyenne respectivement

$$(120) \quad \rho = (n + n')/N_0 A = (\nu + \nu')/N_0,$$

et

$$(121) \quad s = n'/n = \nu'/\nu;$$

aux fluctuations Δn et $\Delta n'$ correspondent des fluctuations de la densité et de la concentration qui sont respectivement

$$(122) \quad \Delta \rho / \rho = (\Delta n + \Delta n')/(n + n')$$

et

$$(123) \quad \Delta s / s = \Delta n' / n' - \Delta n / n;$$

naturellement on traite toutes ces fluctuations comme des infiniments petits. Les moyennes

$$(124) \quad \overline{\Delta s^2} \quad \overline{\Delta \rho^2} \quad \overline{\Delta \rho \Delta s},$$

peuvent s'exprimer linéairement à l'aide des moyennes (118) et (119), et réciproquement. Il en est de même pour toute combinaison linéaire des Δs et $\Delta \rho$.

Einstein a calculé $\overline{\Delta s^2}$ dans son mémoire [17]; il négligeait les fluctuations en densité. Raman et Ramanathan [30] ont ensuite repris la question en tenant compte de ces fluctuations, leur résultat pour $\overline{\Delta s^2}$ diffère un peu de celui d'Einstein. Les raisonnements de Raman et Ramanathan, qui ont été résumés par Rocard [16], utilisent pour le calcul du potentiel thermodynamique dans l'état fluctué la méthode des parois semi-perméables, qui n'est pas très claire. Je vais reprendre la question en utilisant uniquement des différentiations sûres : de Raman et Ramanathan les résultats doivent être modifiés.

Dans un mélange, la probabilité des fluctuations est donnée par une formule qui généralise (26) :

$$(125) \quad C \exp. [- \Delta n^2 \cdot \partial^2 \Psi / \partial n^2 - 2 \Delta n \cdot \Delta n' \cdot \partial^2 \Psi / \partial n \partial n' - \Delta n'^2 \cdot \partial^2 \Psi / \partial n'^2] / 2kT,$$

C est une constante, Ψ est le potentiel thermodynamique générale ; on a supposé pour simplifier V beaucoup plus grand que A . On sait que Ψ est de la forme

$$(126) \quad \Psi = A\Phi(T, \nu, \nu');$$

on a

$$(127) \quad \begin{cases} A\partial^2\Psi/\partial n^2 = \partial^2\Phi/\partial \nu^2 & A\partial^2\Psi/\partial n\partial n' = \partial^2\Phi/\partial \nu\partial \nu' \\ A\partial^2\Psi/\partial n'^2 = \partial^2\Phi/\partial \nu'\partial \nu'; \end{cases}$$

nous désignerons pour abréger ces trois dérivées secondes de Φ respectivement par G, H, I . La probabilité (127) peut donc s'écrire

$$(128) \quad C \exp. [-G\Delta n^2 - 2H\Delta n\Delta n' - I\Delta n'^2]/2AkT.$$

Nous allons exprimer les coefficients G, H, I , à l'aide de paramètres ayant une signification concrète. Remarquons l'abord que la pression uniforme P qui règne dans le volume A est donnée par

$$(130) \quad P = -\partial\Psi/\partial A = -\Phi + \nu \cdot \partial\Phi/\partial \nu + \nu' \cdot \partial\Phi/\partial \nu';$$

introduisons les pressions partielles des deux constituants, respectivement p et p' , définies par les égalités

$$(131) \quad f + kT \log p = \partial\Phi/\partial \nu \quad f' + kT \log p' = \partial\Phi/\partial \nu';$$

si le mélange est en équilibre à travers une paroi semi-perméable avec l'un de ses constituants, si celui-ci est gazeux et se comporte comme un gaz parfait, la pression de ce gaz se confond avec la pression partielle correspondante. f et f' , sont des fonctions de la température seulement, qui dépendent du choix de la fonction Φ , toujours un peu arbitraire en thermodynamique ;

p, p', ρ sont des fonctions de ν, ν', T , mais aussi bien de P, s, T ; c'est ce que nous supposons ci-dessous.

Différentions membre à membre les relations (130) et (131) en laissant le volume et la température constants, il vient

$$(132) \quad dP = G\nu d\nu + H(\nu' d\nu + \nu d\nu') + I\nu' d\nu'$$

$$(133) \quad kT \left[\frac{\partial p}{\partial s} ds + \frac{\partial p}{\partial P} dP \right] / p = Gd\nu + Hd\nu'$$

$$(134) \quad kT \left[\frac{\partial p'}{\partial s} ds + \frac{\partial p'}{\partial P} dP \right] / p' = Hd\nu + Id\nu';$$

en éliminant $d\nu$ et $d\nu'$, entre ces relations on trouve facilement la relation classique

$$(135) \quad \frac{\nu}{p} \frac{\partial p}{\partial s} + \frac{\nu'}{p'} \frac{\partial p'}{\partial s} = 0,$$

et de plus que

$$(136) \quad kT \left(\frac{v}{p} \frac{\partial p}{\partial P} + \frac{v'}{p'} \frac{\partial p'}{\partial P} \right) = 1.$$

Mais introduisons maintenant le coefficient de compressibilité du mélange

$$\beta = \partial \log p / \partial P,$$

et aussi le coefficient de variation de la densité avec la concentration

$$(137) \quad l = \partial \log p / \partial s;$$

on a

$$(138) \quad dv'/v' - dv/v = ds/s,$$

$$(139) \quad d \log p = (dv + dv')/(v + v') = lds/s + \beta dP;$$

ces relations servent à éliminer ds et dP de (133) et (134) ; on trouve alors, d'après (133),

$$(140) \quad G = -kTs(\partial \log p / \partial s)/v + kT(\partial \log p / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} + \frac{l}{v} \right) / \beta$$

$$H = -kTs(\partial \log p / \partial s)/v' + kT(\partial \log p / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} - \frac{l}{v'} \right) / \beta,$$

et d'après (134)

$$(141) \quad H = -kTs(\partial \log p' / \partial s)/v + kT(\partial \log p' / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} + \frac{l}{v} \right) / \beta$$

$$I = -kTs(\partial \log p' / \partial s)/v' + kT(\partial \log p' / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} - \frac{l}{v'} \right) / \beta.$$

On égale les deux expressions de H ; compte tenu de (135) et (136) il vient

$$kT \partial \log p / \partial P = \frac{1}{v + v'} + \frac{l}{v} \quad kT \partial \log p' / \partial P = \frac{1}{v + v'} - \frac{l}{v'}.$$

On n'utilise pas davantage les relations (140) et (141), mais à l'aide de (133) et (134) on forme l'expression

$$Gdv^2 + 2Hdv dv' + Idv'^2,$$

où on exprime, grâce à (138) et (139), les différentielles dv et dv' en fonction des différentielles dP et ds . Il vient

$$(142) \quad Gdv^2 + 2Hdv dv' + Idv'^2 = -kTv' \cdot (\partial \log p / \partial s) \cdot \left(\frac{ds}{s} \right)^2 + \beta (dP)^2.$$

Il est donc naturel de considérer la fluctuation de pression ΔP définie par

$$(143) \quad \beta \Delta P = -l \Delta s / s + \Delta \log \rho ;$$

cette fluctuation n'a pas une signification physique simple comme Δn par exemple, mais c'est un intermédiaire commode pour les calculs. A l'aide de (128), il est facile de voir que

$$(144) \quad \overline{\Delta P^2} = kT / A \beta = RT / N_0 A \beta$$

$$(145) \quad \overline{\Delta P \Delta s} = 0$$

$$(146) \quad \overline{\Delta s^2} / s^2 = -1 / [A v' (\partial \log p / \partial s)] ;$$

on en déduit aisément

$$(147) \quad N_0 A \overline{\Delta \rho^2} / \rho^2 = RT \beta - l^2 N_0 / v' (\partial \log p / \partial s)$$

$$(148) \quad N_0 A \overline{\Delta \rho \Delta s} / \rho s = -l N_0 / v' (\partial \log p / \partial s).$$

Raman et Ramanathan trouvaient

$$\overline{\Delta \rho \Delta s} = 0$$

$$N_0 A \overline{\Delta \rho^2} / \rho^2 = RT \beta.$$

Le point critique de miscibilité complète d'un mélange binaire est défini par les conditions

$$(149) \quad \begin{aligned} \partial \log p / \partial s &= 0 \\ \partial^2 \log p / \partial s^2 &= 0 ; \end{aligned}$$

contrairement aux conclusions des auteurs que je viens de citer, les fluctuations (147) et (148) sont infinies au point critique, comme d'ailleurs la fluctuation (146).

Les formules précédentes pourront servir ultérieurement à amorcer une théorie de la diffusion dans les mélanges binaires, mais il paraît actuellement prématuré d'essayer d'améliorer les formules de Raman et Ramanathan sur la question. Bornons-nous à signaler les études expérimentales de Parthasarathy [83] sur l'intensité de la diffusion et la dépolarisation, de Gans et Stuart [84] et de Krishnan [85] sur la dépolarisation.

2. Les mélanges binaires dans le champ de pesanteur. — Les différentes formules (146), (147), (148) prévoient pour le point critique de dissolution des fluctuations infinies, ce qui n'a physiquement aucun sens ; les mélanges binaires présentent donc une difficulté analogue à celle rencontrée à propos de la formule (40)

pour un fluide pur. A mon avis, cette difficulté n'est qu'apparente et s'élimine de la même manière que dans le cas d'un fluide pur : la pesanteur empêche l'existence d'une phase homogène qui vérifierait les relations (149).

Cette affirmation est loin d'être aussi évidente que l'affirmation analogue relative à un fluide unique ; il semble au premier abord que la pesanteur ne peut avoir aucune action sur un mélange binaire qui se trouve dans le domaine critique, ce qu'on reconnaît à l'opalescence bleue qu'il présente, parce que ce mélange n'est pas plus compressible qu'un liquide ordinaire. Mais nous allons voir que la pesanteur peut empêcher un fluide binaire de rester homogène non seulement s'il est compressible, mais aussi pour une autre raison.

Voilà en tout cas comment il faut se représenter les phénomènes ; raisonnons pour fixer les idées sur le mélange nitrobenzène-hexane normal dont la température critique voisine $\theta = 19^{\circ}4$. On imagine qu'on fait refroidir très lentement un long tube vertical rempli du mélange avec une concentration appropriée qui n'est pas très exactement définie et qui correspond à 50 % en masse de chaque constituant. La température initiale surpasse θ de quelques degrés et le fluide est alors homogène ; lorsque la température du mélange ne dépasse plus θ que de quelques millièmes de degré, l'homogénéité cesse, le nitrobenzène, qui est le constituant le plus lourd, se concentre un peu vers le fond ; la concentration varie de manière continue, depuis le bas jusqu'au haut du tube ; lorsque la température baisse encore cette variation de concentration s'accroît un peu et en même temps se localise dans une région du tube qui mesure quelques millimètres de hauteur : deux phases à peu près homogènes apparaissent, l'une plus riche en nitrobenzène que l'autre et séparées par une couche où la densité varie rapidement et qui présente le phénomène de mirage. Quand la température atteint enfin θ , la zone de mirage prend une épaisseur extrêmement faible, dont l'ordre de hauteur est une dizaine de fois le rayon d'action moléculaire : ainsi est apparue entre les deux phases une couche capillaire.

Si cette description est vraisemblable, elle ne correspond malheureusement jusqu'à présent à aucune observation réelle : personne jusqu'à présent ne s'est soucié d'observer le point critique de miscibilité complète de deux liquides avec la précision que Gouy

a apportée dans le cas de l'anhydride carbonique pur. Ces recherches seraient considérablement gênées par la viscosité des liquides qui retarde la réalisation de l'équilibre ; une étude continue du phénomène est impossible : à chaque température d'observation il est nécessaire d'agiter le mélange pour faciliter le passage de chaque constituant d'une phase à l'autre.

Quoiqu'il en soit, entreprenons l'étude statistique d'un mélange de deux sortes de molécules. L'étude analogue déjà faite sur un fluide pur me permettra de sauter des intermédiaires de calcul dont la répétition serait fastidieuse.

L'ensemble des notations est le suivant :

	premier constituant	deuxième constituant
Masse des molécules.....	m	m'
Nombre de molécules.....	N	N'
Numérotées	$1, 2, 3, \dots, N$	I, II, III, \dots, N'
Masse moléculaire	M	M'
Élément de volume décrit par le centre d'une molécule	$d\omega_1$	$d\omega_1$
Énergie dans le champ de force extérieur	f_1	f_1
Énergie mutuelle de deux mo- lécules de même espèce	f_{12}	f_{II}
Nombre moyen de molécules dans un volume donné A ...	n	n'
Fluctuations	Δn	$\Delta n'$

f_{II} est l'énergie mutuelle de deux molécules de natures différentes.

Les densités ne calculent pas une généralisation des formules (7) et (54). La densité moléculaire du constituant n° 1 au point $x, y_1 z_1$ est donnée par

$$(150) \quad \nu_1 = N \iint D d\omega_{23 \dots N \text{ II} \dots N'} d\chi_{12 \dots N'};$$

D est le coefficient de probabilité ; les intégrations sont étendues à toutes les valeurs des vitesses et à toutes les positions des centres de molécules à l'intérieur du récipient. De même la densité moléculaire du second constituant au point $x_1 y_1 z_1$ est

$$(151) \quad \nu_1 = N' \iint D d\omega_{12 \dots N \text{ III} \dots N'} d\chi_{12 \dots N'};$$

il y a maintenant à considérer trois densités simultanées doubles :

$$\begin{aligned}
 (152) \quad v_{12} &= N(N-1) \iint D d\omega_{34 \dots N \text{ I II} \dots N'} d\chi_{12 \dots N'}, \\
 v_{\text{II}} &= NN' \iint D d\omega_{23 \dots N \text{ III IV} \dots N'} d\chi_{12 \dots N'}, \\
 v_{\text{I II}} &= N'(N'-1) \iint D d\omega_{12 \dots N \text{ III IV} \dots N'} d\chi_{12 \dots N'};
 \end{aligned}$$

ces différentes densités vérifient les relations intégrales suivantes :

$$(153) \quad \int v_1 d\omega_1 = N \quad \int v_{\text{I}} d\omega_{\text{I}} = N'$$

$$\begin{aligned}
 (154) \quad \int v_{12} d\omega_2 &= (N-1)v_1 \quad \int v_{\text{I I}} d\omega_{\text{I}} = N'v_1 \\
 \int v_{\text{II}} d\omega_1 &= Nv_{\text{I}} \quad \int v_{\text{I II}} d\omega_{\text{II}} = (N-1)v_{\text{I}}
 \end{aligned}$$

A l'aide des densités simultanées on exprime les moyennes de fluctuation dans le volume A, sur lequel il n'est fait d'abord aucune hypothèse restrictive :

$$\begin{aligned}
 (155) \quad \overline{\Delta n^2} &= - \int_A \int_{V-A} (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 \\
 \overline{\Delta n \Delta n'} &= - \int_A \int_{V-A} (v_{\text{I II}} - v_{\text{I}} v_{\text{II}}) d\omega_1 d\omega_{\text{I}} \\
 \overline{\Delta n'^2} &= - \int_A \int_{V-A} (v_{\text{I II}} - v_{\text{I}} v_{\text{II}}) d\omega_{\text{I}} d\omega_{\text{II}}
 \end{aligned}$$

Il paraît vraisemblable *a priori* que les densités simultanées peuvent être représentées par des séries entières en $1/N$ et $1/N'$ dont on ne conserve que les premiers termes :

$$\begin{aligned}
 (156) \quad v_{12} &= v_1 v_2 (a_{12} + b_{12}/N + b'_{12}/N') \\
 v_{\text{II}} &= v_{\text{I}} v_{\text{II}} (a_{\text{II}} + b_{\text{II}}/N + b'_{\text{II}}/N') \\
 v_{\text{I II}} &= v_{\text{I}} v_{\text{II}} (a_{\text{I II}} + b_{\text{I II}}/N + b'_{\text{I II}}/N');
 \end{aligned}$$

les coefficients a_{12} , a_{II} , $a_{\text{I II}}$, b_{12} , ..., $b'_{\text{I II}}$ dépendent uniquement des propriétés du fluide dans le voisinage des points M_1 , M_{I} , M_2 , M_{II} , Lorsque la distance $M_1 M_{\text{I}}$ augmente par exemple, a_{II} tend rapidement vers 1, b_{II} et b'_{II} tendent chacun vers une limite qui n'est pas nulle. Il est d'ailleurs légitime de confondre les b avec leurs valeurs limites respectives pour l'usage que nous voulons

en faire. Pour aller plus loin, nous devons nous placer dans le cas de l'équilibre thermodynamique avec un champ de forces extérieur ; on pose

$$g_I = \exp(-f_I/kT) \quad g_{II} = \exp(-f_{II}/kT) \quad g_{12} = \exp(-f_{12}/kT) - 1 \\ g_{1I} = \exp(-f_{1I}/kT) - 1 \quad g_{1II} = \exp(-f_{1II}/kT) - 1;$$

on pose aussi

$$V_p = \int g_I d\omega_I \quad V'_p = \int g_I d\omega_I \\ Ng_I = j_I V_p \quad N'g_I = j_I V'_p.$$

$A(N)$ défini à la suite de (85) est remplacé ici par $A(N, N')$. On pose

$$q_I = j_I \cdot A(N_{-I}, N') / A(N, N') \\ q_{II} = j_{II} \cdot A(N, N'_{-II}) / A(N, N')$$

et on a en négligeant les termes en $1/N$, $1/N'$,

$$(157) \quad v_I = q_I [1 + \int g_{12} q_2 d\omega_2 + \int g_{1I} q_I d\omega_I \\ + \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + g_{12} g_{23} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} \right) q_2 q_3 d\omega_{23} \\ + \int (g_{12} g_{1I} + g_{12} g_{1I} g_{2I} + g_{12} g_{2I} + g_{1I} g_{2I}) q_2 q_I d\omega_{2I} \\ + \int \left(\frac{1}{2} g_{1I} g_{1II} + \frac{1}{2} g_{1I} g_{1II} g_{I II} + g_{1I} g_{I II} \right) q_I q_{II} d\omega_{I II} + \dots] \\ v_{II} = q_{II} [1 + \int g_{I II} q_{II} d\omega_{II} + \int g_{II} q_I d\omega_I + \int \left(\frac{1}{2} g_{I II} g_{I III} + g_{I II} g_{II III} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{I II} g_{I III} g_{II III} \right) q_{II} q_{III} d\omega_{II III} \\ + \int (g_{I II} g_{II} + g_{I II} g_{II} g_{I II} + g_{I II} g_{2I} + g_{II} g_{2I}) q_2 q_{II} d\omega_{2 II} \\ + \int \left(\frac{1}{2} g_{II} g_{2I} + \frac{1}{2} g_{II} g_{2I} g_{12} + g_{II} g_{12} \right) q_I q_2 d\omega_{12} + \dots];$$

ces relations sont peu maniables ; on les résout par rapport à q_I et q_{II} ; plutôt que q_I et q_{II} d'ailleurs, on calcule leurs logarithmes et on a finalement avec deux nouvelles constantes K et K' :

$$(158) \quad K - f_I/kT = \log v_I - \int g_{12} v_2 d\omega_2 - \int g_{1I} v_I d\omega_I - \frac{1}{2} \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} \\ - \int g_{12} g_{1I} g_{2I} v_I d\omega_{2I} - \frac{1}{2} \int g_{1I} g_{1II} g_{I II} v_{II} d\omega_{I II} - \dots, \\ K' - f_{II}/kT = \log v_{II} - \int g_{I II} v_{II} d\omega_{II} - \int g_{II} v_I d\omega_I - \frac{1}{2} \int g_{I II} g_{I III} g_{II III} d\omega_{II III} \\ - \int g_{I II} g_{II} g_{I II} v_{II} d\omega_{I II} - \frac{1}{2} \int g_{II} g_{12} g_{12} v_I d\omega_{12} - \dots.$$

Ces équations, qui nous écartent, pour le moment, des fluctuations, permettent de discuter la répartition des molécules sous l'action d'un champ extérieur, et nous pensons surtout au champ de pesanteur. Nous supposons le récipient assez large pour que les parois ne jouent qu'un rôle accessoire.

Plaçons-nous dans le cas où le champ extérieur ne crée qu'une faible hétérogénéité ; alors, dans (158), en supposant que M_I et M_{II} sont voisins, on peut confondre ν_2, ν_3, \dots avec ν_I et $\nu_{II}, \nu_{III}, \dots$ avec ν_I ; les seconds membres de (158) ne dépendent alors de M_I et M_{II} que par l'intermédiaire de ν_I et ν_{II} .

Posons

$$(159) \quad B(\nu_I, \nu_{II}) = \nu_I(\log \nu_I - 1) + \nu_{II}(\log \nu_{II} - 1) - \frac{1}{2} \nu_I^2 \int g_{12} d\omega_2 - \nu_I \nu_{II} \int g_{11} d\omega_I \\ - \frac{1}{2} \nu_{II}^2 \int g_{II} d\omega_{II} - \frac{1}{6} \nu_I^3 \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \frac{1}{2} \nu_I^2 \nu_{II} \int g_{12} g_{11} g_{21} d\omega_{21} \\ - \frac{1}{2} \nu_I \nu_{II}^2 \int g_{11} g_{11} g_{II} d\omega_{II} - \frac{1}{6} \nu_{II}^3 \int g_{II} g_{II} g_{II} d\omega_{III} - \dots;$$

On vérifie immédiatement que (158) s'écrit

$$K - f_I/kT = \partial B / \partial \nu_I \\ K' - f_{II}/kT = \partial B / \partial \nu_{II};$$

dans un champ de forces verticales les densités ne dépendent que de z ; on élimine les constantes K en dérivant :

$$(160) \quad -\partial f_I / \partial z = (\partial^2 B / \partial \nu_I^2 \cdot \partial \nu_I / \partial z + \partial^2 B / \partial \nu_I \partial \nu_{II} \cdot \partial \nu_{II} / \partial z) kT \\ -\partial f_{II} / \partial z = (\partial^2 B / \partial \nu_I \partial \nu_{II} \cdot \partial \nu_I / \partial z + \partial^2 B / \partial \nu_{II}^2 \cdot \partial \nu_{II} / \partial z) kT.$$

La pression au niveau z est donnée par la formule

$$P = \int_z^\infty [\nu_I(\partial f_I / \partial z) + \nu_{II}(\partial f_{II} / \partial z)] dz$$

ce qui s'écrit d'après (160)

$$(161) \quad P = \nu_I \partial B / \partial \nu_I + \nu_{II} \partial B / \partial \nu_{II} - B;$$

en rapprochant ce résultat de (130) on voit que les fonctions $\Phi(\nu, \nu')$ et $B(\nu, \nu')$ sont identiques à une fonction linéaire de ν et ν' près.

Kirkwood [31] avait déjà étudié le problème du fluide homogène et donné une équation d'état équivalente à (161) explicité d'après (159).

Désignons maintenant les densités uniquement par les nota-

tions ν et ν' ; appliquons (160) au cas du champ de pesanteur, adoptons les notations qui ont servi pour (120). Il vient

$$(162) \quad \begin{aligned} -mg/kT &= G \cdot d\nu/dz + Hd\nu'/dz \\ -m'g/kT &= H \cdot d\nu/dz + Id\nu'/dz; \end{aligned}$$

(133) et (134) nous permettent d'introduire d'autres dérivées et d'écrire

$$(163) \quad \begin{aligned} -Mgp &= R^2T^2 \left[\frac{\partial p}{\partial s} \frac{ds}{dz} + \frac{\partial p}{\partial P} \frac{dP}{dz} \right] \\ -Mgp' &= R^2T^2 \left[\frac{\partial p'}{\partial s} \frac{ds}{dz} + \frac{\partial p'}{\partial P} \frac{dP}{dz} \right]. \end{aligned}$$

Ces équations montrent comment la pesanteur agit pour faire varier la concentration et la pression avec l'altitude. On en déduit en particulier

$$(164) \quad d\log s/dz = g\nu[Ml/\nu' + M'l/\nu - (M + M')/(\nu + \nu')] / R^2T^2(\partial \log p / \partial s);$$

lorsque le mélange tend vers l'état critique, $\partial p / \partial s$ tend vers 0, il en résulte que ds/dz augmente beaucoup, le fluide finit même par devenir trop peu homogène pour que l'analyse précédente à partir de (159) reste valable : c'est alors qu'apparaîtrait la zone de mirage.

Quant à la variation de la pression avec l'altitude, elle reste finie, ce qui n'a rien de remarquable dans le cas d'un fluide qui ne tend pas à devenir infiniment compressible.

Nous avons précisé la structure théorique du fluide dans lequel nous voulons étudier les fluctuations ; revenons au calcul de ces dernières, d'abord en supposant simplement que le fluide est en équilibre thermodynamique, sans rien spécifier sur les particularités du champ extérieur.

Dans ce but, j'ai calculé les trois densités simultanées doubles dans le cas des grandes distances. J'ai obtenu trois expressions :

$$(165) \quad \begin{aligned} \nu_{12} &= \nu_1\nu_2 - \varepsilon_1\varepsilon_2 D/W - \gamma_1\gamma_2 C/W + (\varepsilon_1\gamma_2 + \varepsilon_2\gamma_1)E/W \\ \nu_{11} &= \nu_1\nu_1 - \varepsilon_1\gamma_{11} D/W - \varepsilon_1\gamma_1 C/W + (\varepsilon_1\varepsilon_1 + \gamma_1\gamma_1)E/W \\ \nu_{111} &= \nu_1\nu_{11} - \varepsilon_1\varepsilon_{11} C/W - \gamma_1\gamma_{11} D/W + (\varepsilon_1\gamma_{11} + \varepsilon_{11}\gamma_1)E/W; \end{aligned}$$

ces formules confirment les développements (156) : dans chaque second membre le premier terme est, comparé aux suivants, du même ordre de grandeur que N ou N' par rapport à 1. Lorsque le fluide est donné, C , D , E , W sont des constantes et les quatre

fonctions ν_1 , ε_1 , ν_I , ε_I ne dépendent que du point M_1 ou du point M_I .

Les formules suivantes précisent le sens de ces nouvelles grandeurs :

$$(166) \quad \varepsilon_1 = \nu_1 + \int \nu_1 \nu_2 (a_{12} - 1) d\omega_2 \quad \varepsilon_I = \nu_I + \int \nu_I \nu_{II} (a_{II} - 1) d\omega_{II}$$

$$\nu_1 = \int \nu_1 \nu_I (a_{1I} - 1) d\omega_I \quad \nu_{II} = \int \nu_I \nu_{II} (a_{II} - 1) d\omega_I$$

$$(167) \quad C = \int \varepsilon_1 d\omega_1 \quad D = \int \varepsilon_I d\omega_I \quad E = \int \nu_1 d\omega_1 = \int \nu_I d\omega_I$$

$$W = CD - E^2;$$

les moyennes de fluctuations dans un volume A petit devant le volume total mais grand devant les dimensions moléculaires sont d'après (155) :

$$(168) \quad \overline{\Delta n^2} = \int_A \varepsilon_1 d\omega_1 \quad \overline{\Delta n \Delta n'} = \int_A \nu_1 d\omega_1 \quad \overline{\Delta n'^2} = \int_A \varepsilon_I d\omega_I.$$

Ces relations se précisent lorsqu'on suppose que le champ de forces extérieur est le champ de pesanteur. Dans ce cas, que le fluide soit homogène, séparé en deux phases ou qu'il comporte une zone de mirage, on établit les relations suivantes :

$$(169) \quad \begin{aligned} g[m\varepsilon_1 + m'\nu_{1I}] &= -kT\partial\nu_1/\partial z \\ g[m\nu_{II} + m'\varepsilon_I] &= -kT\partial\nu_I/\partial z; \end{aligned}$$

dans ces équations qui généralisent (112) les points M_1 et M_I doivent être regardés comme occupant la même position.

Choisissons comme volume A un cylindre vertical de section S . Les densités sont à la base ν_2 et ν_{II} respectivement, à la face supérieure ν_1 et ν_I ; dans tout le cylindre les surfaces d'égales densités sont horizontales ; en combinant (168) et (169) il vient :

$$(170) \quad \begin{aligned} g[m\overline{\Delta n^2} + m'\overline{\Delta n \Delta n'}] &= kTS(\nu_2 - \nu_1) \\ g[m\overline{\Delta n \Delta n'} + m'\overline{\Delta n'^2}] &= kTS(\nu_{II} - \nu_I); \end{aligned}$$

il ne m'a pas paru possible de trouver une troisième relation linéaire simple entre les moyennes, qui en aurait permis un calcul complet. On peut vérifier que, lorsqu'on suppose le fluide quasi-homogène, les moyennes calculées à l'aide de (144), (145), (146) satisfont à (170). Mais les relations (170) sont plus générales que (144), (145), (146) ; elles restent finies quel que soit l'état du fluide.

Il semble donc prouvé, avec une lacune il est vrai, que la théorie des fluctuations dans un mélange binaire ne comporte pas de difficulté au voisinage du point critique de miscibilité pourvu que l'on tienne compte de la pesanteur.

Je termine ce chapitre par quelques remarques d'ordre expérimental.

D'après (164) ou d'après les formules plus générales (158) il est clair que les phénomènes au voisinage du point critique dépendent de l'intensité du champ de forces extérieur ; or, il est facile de réaliser un champ d'inertie beaucoup plus intense que le champ de pesanteur en soumettant le mélange, placé dans des tubes appropriés, à l'action d'une centrifugeuse. Pendant le fonctionnement il tend à se produire, d'un bout à l'autre du tube, une variation de concentration plus importante que sous le seul effet de la pesanteur ; en observant le liquide immédiatement après arrêt de la centrifugeuse, la variation de la concentration n'a pas le temps de diminuer et elle serait facile à mettre en évidence si elle était assez forte pour provoquer la séparation du liquide en deux couches. Il est malheureusement impossible de prévoir si cet effet existe dans un large intervalle de température ou seulement au contraire dans un intervalle étroit. J'ai fait un essai avec le mélange nitrobenzène-hexane commercial et une petite centrifugeuse ; il n'y a eu aucun résultat, ce qui ne contredit guère la possibilité du phénomène envisagé parce que la température varie beaucoup pendant le fonctionnement, de près de 1°.

Une autre manière de modifier les propriétés du milieu consiste à le soumettre à des vibrations sonores ou même ultrasonores ; on pouvait s'attendre, dans le mélange opalescent, à des variations locales de concentration sous l'effet de l'onde élastique plus importantes que dans un mélange ordinaire (phénomène envisagé depuis longtemps dans le cas des gaz par M. M. Brillouin, voir [32]) et susceptibles d'avoir un effet sur la vitesse de propagation.

Lucas et Biquard d'une part, Debye et Sears de l'autre, ont découvert (voir [33]) le phénomène de la diffraction de la lumière par les liquides parcourus par les ultra-sons qui permet de mesurer aisément la vitesse des ultrasons dans ces milieux. M. R. Lucas a bien voulu, et je l'en remercie ici, entreprendre de mesurer cette vitesse dans un mélange opalescent [89]. Les ultrasons, émis par

un quartz de fréquence 5.10^6 , sont produits dans une cuve pleine de toluène. Un tube en pyrex muni de 4 fenêtres planes en verre assez mince et parallèles deux à deux, contient le mélange opalescent ; il est plongé dans le toluène ; par une fenêtre les ultrasons parviennent dans le mélange qui est traversé par un faisceau lumineux perpendiculaire au faisceau sonore. La lumière émergente est observée visuellement dans une lunette dont l'oculaire est pourvu d'un micromètre. Le mélange étudié, essence de térébenthine-aniline, dont la température critique était voisine de $19^{\circ}2$, a été examiné à des températures croissantes obtenues par simple réchauffement du bain de toluène au contact de la salle ; la température était lue directement dans le mélange avec un thermomètre au $1/10$. La température était sans doute définie à $0^{\circ}05$ près. Les observations furent faites en dessous de la température critique, sur le fluide séparé en deux couches, puis sur le fluide homogène. Sur un intervalle de 2 à 3° , la vitesse des ultrasons n'a pas varié, dans la limite de la précision des mesures, 10% environ. Il n'y a donc de ce côté aucune anomalie. Par contre, le mélange et aussi le mélange hexane commercial nitrobenzène, a paru très absorbant pour les ultrasons : c'est là une mesure qui nécessite un montage plus complexe et qui reste à faire.

CHAPITRE III

REPRÉSENTATION ONDULATOIRE DE L'AGITATION THERMIQUE

J'ai rappelé au § 4 la méthode inaugurée par Einstein pour représenter l'agitation thermique à l'aide d'une série de Fourier. Je vais montrer maintenant comment il est possible d'arriver à une représentation de ce genre, tout à fait rigoureuse dans le cadre de la mécanique statistique classique, où une déduction mathématique satisfaisante prendra la place des hypothèses empiriques quelque peu arbitraires de la théorie d'Einstein.

Le fluide étudié est enfermé dans un récipient de volume V et de forme absolument quelconque — il n'y aurait aucune simplification à prendre comme dans la théorie ancienne un récipient en forme de parallélépipède rectangle. — Pour limiter le problème je suppose d'emblée le fluide en équilibre thermodynamique et qu'il ne présente qu'une seule phase : il est quasi-homogène, sauf au voisinage immédiat de la paroi ; de plus il ne comporte qu'une seule espèce de molécules.

J'associerai à chaque molécule une sphère centrée sur elle, qui la suit dans son mouvement et qui est de dimensions beaucoup plus petites que les dimensions moléculaires ; il y a impossibilité physique pour que deux telles sphères se coupent. Toutes ces sphères ont le même volume que je désignerai par ε .

Je définis alors une nouvelle fonction $F(x, y, z, t)$ qui est égale à $1/\varepsilon$ à l'intérieur des sphères et à 0 à l'extérieur. On a évidemment

$$(171) \quad N = \int_v F(x, y, z, t) dx dy dz;$$

F mérite le nom de densité microscopique dans le fluide ; Nt est le nombre des molécules.

On pourrait représenter F par une série de Fourier en x, y, z, t ;

je crois préférable de représenter cette fonction par une série de Fourier en t et par une intégrale triple de Fourier en x, y, z , soit :

$$(172) \quad F = \sum_p \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A_p(l, m, n) \exp [2\pi i (lx + my + nz + pt)] dldmdn$$

en employant la représentation imaginaire des fonctions circulaires. Désignons par T le temps très long pendant lequel on observe la fonction F : p prend toutes les valeurs de la suite $0, \pm 1/T, 2/T, 3/T, \dots$; l, m, n sont des nombres réels quelconques; les A_p sont des fonctions imaginaires de ces derniers paramètres.

Contentons-nous d'étudier la fonction F à un instant donné ; on pose

$$(173) \quad B(l, m, n, t) = \sum_p A_p(l, m, n) \exp 2\pi i p t$$

et on a, en omettant de noter la variable t ,

$$(174) \quad F = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} B(l, m, n) \exp 2\pi i (lx + my + nz) dldmdn;$$

on résout par rapport à B , ce qui donne

$$(175) \quad B(l, m, n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y, z) \exp [-2\pi i (lx + my + nz)] dx dy dz,$$

où, puisque F est nul hors du volume V et en revenant à nos anciennes notations

$$(176) \quad B = \int_V F \exp [-2\pi i (lx + my + nz)] d\omega.$$

J'admets, sans en apporter de preuve, qu'il est légitime de faire tendre ε vers 0 ; on a alors, en désignant par $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, \dots$ les coordonnées des centres de chaque molécule à l'instant t ,

$$B(l, m, n) = \sum_1^N \exp [-2\pi i (lx_1 + my_1 + nz_1)],$$

— je passe sur les difficultés de cette manière de faire du point de vue de la mécanique ondulatoire.

Faisons maintenant appel à la statistique et calculons des moyennes. La moyenne de $B(l, m, n)$ est

$$(177) \quad \bar{B}(l, m, n) = N \int \exp [-2\pi i(lx_1 + my_1 + nz_1)] D d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N},$$

c'est-à-dire simplement

$$(178) \quad \bar{B}(l, m, n) = \int \exp [-2\pi i(lx + my + nz)] v d\omega,$$

ce qui manque d'intérêt et est pratiquement nul dans un fluide homogène sauf pour $l = m = n = 0$.

Nous allons calculer maintenant des moyennes quadratiques. Pour simplifier, nous supposerons les axes de coordonnées choisis de manière que $m = n = 0$. On a alors, en désignant par B' l'imaginaire conjuguée de B ,

$$(179) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int \sum_1^N \exp [-2\pi i l x_1] \sum_1^N \exp [2\pi i l x_1] D d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N},$$

ce qui vaut aussi.

$$(180) \quad N(N-1) \int \exp [2\pi i l (x_2 - x_1)] D d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N} + N \int D d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N},$$

soit finalement à l'aide de la densité simultanée

$$(181) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int v_{12} \exp 2\pi i l (x_2 - x_1) d\omega_{12} + \int v_1 d\omega_1.$$

Considérons deux valeurs différentes de l , désignées respectivement par l et k . On évaluera de même

$$(182) \quad \frac{1}{2} \overline{B(l)B'(k) + B(k)B'(l)} = \frac{1}{2} \int v_{12} [\exp 2\pi i (kx_2 - lx_1) + \exp -2\pi i (kx_2 - lx_1)] d\omega_{12} + \frac{1}{2} \int v_1 [\exp 2\pi i (k-l)x_1 + \exp -2\pi i (k-l)x_1] d\omega_1 = \int v_{12} \cos 2\pi (kx_2 - lx_1) d\omega_{12} + \int v_1 \cos 2\pi (k-l)x_1 d\omega_1$$

Ces intégrales peuvent être calculées de manière intéressante quand les longueurs d'onde $1/l$ et $1/k$ sont grandes devant les

dimensions moléculaires et valent par exemple au moins 100 angströms, soit dit pour fixer les idées. On remplace dans les expressions ci-dessus ν_{12} par $\nu_1\nu_2(a_{12} - 1) + \nu_1\nu_2$ ou, puisque ν est constant, par $\nu^2(a_{12} - 1) + \nu^2$. De manière analogue à (178) on a pratiquement

$$(183) \quad \int \nu^2 \exp 2\pi i l(x_2 - x_1) d\omega_{12} = 0$$

et par suite

$$(184) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int \nu^2(a_{12} - 1) \exp 2\pi i l(x_2 - x_1) d\omega_{12} + N;$$

comme $a_{12} - 1$ est nul dès que $x_1 - x_2$ vaut en gros 10 angströms, on peut confondre l'exponentielle avec 1 et il vient

$$(185) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int \nu^2(a_{12} - 1) d\omega_{12} + N;$$

ce qui s'écrit, grâce à la formule d'Ornstein et Zernike (116),

$$(186) \quad \overline{B(l)B'(l)} = NRT\epsilon_{\rho};$$

ce résultat est équivalent à celui de la théorie ancienne; mais on doit retenir qu'il est inexact pour les petites longueurs d'onde: dans ce cas, il faut appliquer (184); ces petites longueurs d'onde embarrassaient beaucoup la théorie ancienne. On trouverait de même

$$(187) \quad \frac{1}{2} \overline{B(l)B'(k) + B(k)B'(l)} = 0;$$

ce résultat est encore valable pour la moyenne

$$(188) \quad \frac{1}{2} \overline{B(l_1, m_1, n_1)B'(l_2, m_2, n_2) + B(l_2, m_2, n_2)B'(l_1, m_1, n_1)}$$

où les $1/l$, $1/m$, $1/n$ sont quelconques, mais où il faut supposer que l_1 et l_2 , m_1 et m_2 , n_1 et n_2 ne sont pas très voisins. Au point de vue des moyennes (188) les ondes se comportent comme harmoniques. On se rappellera que tous ces calculs négligent, ce qui est justifié pour des récipients de forme courante, les anomalies que la paroi produit dans son voisinage.

Les ondes envisagées jusqu'à présent sont des ondes de densité; considérons maintenant des ondes de quantité de mouvement;

nous représenterons par exemple la quantité de mouvement suivant Ox par l'expression analogue à (174)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C(l, m, n, t) \exp [2\pi i(lx + my + nz)] dldmdn;$$

on a, en désignant pour le moment par μ la masse d'une molécule,

$$(189) \quad C(l, m, n) = \sum_1^N \mu u_1 \exp [-2\pi i(lx_1 + my_1 + nz_1)]$$

et par suite, par exemple, quels que soient l, m, n ,

$$\bar{C}(l, m, n) = 0$$

$$(190) \quad \overline{C(l, m, n)C'(l, m, n)} = N\mu/2h = \mu RT,$$

on peut distinguer des ondes sinusoïdales longitudinales du type

$$C(l, 0, 0) \exp 2\pi i l x$$

et des ondes transversales du type

$$C(0, m, 0) \exp 2\pi i m y.$$

Les coefficients B et C dépendent du temps. Par exemple

$$(191) \quad \partial B / \partial t = - \sum_1^N 2\pi i(lu_1 + mv_1 + nw_1) \exp [-2\pi i(lx_1 + my_1 + nz_1)];$$

on en déduit

$$(192) \quad \begin{aligned} \overline{\partial B / \partial t} &= 0 & \overline{B \cdot \partial B' / \partial t} &= 0 \\ \overline{\partial B / \partial t \cdot \partial B' / \partial t} &= 4\pi^2(l^2 + m^2 + n^2)NRT/M. \end{aligned}$$

Il est évident que le nombre de moyennes que l'on peut ainsi calculer est indéfini. C'est seulement en vue d'applications particulières que l'on pourra choisir celles qui présentent un intérêt et attribuer s'il y a lieu une vitesse de propagation déterminée aux ondes.

Il résulte suffisamment des lignes précédentes que le point de vue moléculaire et le point de vue ondulatoire ne s'opposent nullement : ils constituent deux manières complémentaires d'envisager les mêmes questions. Passer de l'un à l'autre consiste, à propos de l'analyse mathématique qui est en cause, à faire subir aux fonctions utilisées des transformations par intégrales de Fourier. Dans les chapitres suivants, nous adoptons le point de vue moléculaire : pour traiter de problèmes d'optique, nous serons donc amenés à employer les formules de potentiels retardés plutôt que les équations de Maxwell.

RÉFÉRENCES

1. ROCARD (Y.). — *Annales de physique* ; X, 1928, p. 117 à 231.
2. CABANNES (J.) avec la collaboration de ROCARD (Y.). — *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris 1929.
3. GIBBS (J.-W.). — *Principes élémentaires de Mécanique Statistique* ; traduction française par CORSERAT (F.) et ROSSIGNOL (J.) ; Paris 1926. Voir également BOREL (E.). — *Mécanique statistique classique*, rédigé par PERRIN (F.) ; Paris 1925.
4. SLATER (J.-C.). — *Phys. Rev.* ; **38**, 1931, p. 237.
Voir également.
UHLING (E.-A.) et UHLENBECK (G.-E.). — *Phys. Rev.* ; **43**, 1933, p. 552,
UHLING (E.-A.). — *Phys. Rev.* ; **46**, 1934, p. 917.
UHLENBECK (G.-E.) et BETH (E.). — *Physica* ; **3**, 1936, p. 729.
LÉON GROPPER. — *Phys. Rev.* ; **50**, 1936, p. 963 et **51**, 1937, p. 50.
5. MAGAT (M.). — *Annales de physique* ; **6**, 1936, p. 108 à 189.
6. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc.* ; **149**, 1935, p. 1.
7. MÜLLER (H.). — *Phys. Rev.* ; **50**, 1936, p. 547.
8. PRINS (J.-A.) et PETERSEN (H.). — *Physica* ; **3**, 1936, p. 147.
9. *Handbuch der Radiologie* ; tome VI, 2^e partie, p. 205 ; Leipzig 1934.
10. LORENTZ (H.-A.). — *Proc. Amst.* ; **13**, 1910, p. 92.
11. YVON (J.). — *Actualités scientifiques et industrielles* ; n^o **203**, Paris 1935.
12. BRILLOUIN (L.). — *Les statistiques quantiques et leurs applications* ; tome I. p. 91, Paris 1930.
13. SMOLUCHOWSKI (M.). — *Ann. der Phys.* ; **25**, 1908, p. 205 à 226.
14. ORNSTEIN (L.-S.) et ZERNIKE (F.). — *Proc. Amsterdam* ; **17**, 1914, p. 793.
15. ZERNIKE (F.) et PRINS (J.-A.). — *Zeit. f. Phys.* ; **41**, 1927, p. 184.
16. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1933, p. 165.
17. EINSTEIN (A.). — *Ann. der Phys.* ; **33**, 1910, p. 1275 à 1298.
18. BRILLOUIN (L.). — *Ann. de Phys.* ; **17**, 1921, p. 103.
19. BRILLOUIN (L.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 153.
20. LUCAS (R.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 773.
21. BRILLOUIN (L.). — Livre jubilaire de M. M. Brillouin ; Paris 1936, p. 213.
22. BORN et KARMAN. — *Phys. Zeit.* ; **13**, 1912, p. 297.
23. GOUY. — *C. R.* ; **115**, 1892, p. 720 ; **116**, 1893, p. 1289 ; **121**, 1895, p. 201.
24. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1933 ; p. 533.
25. URSELL. — *Proc. Camb. Phil. Soc.* ; **23**, 1927, p. 685.
26. FOWLER (R.-H.). — *Statistical Mechanics* ; Cambridge, 1929, p. 169.
27. ORNSTEIN (L.-S.) et ZERNIKE (F.). — *Phys. Zeit.* ; **27**, 1926, p. 761.
28. DIDLAUKIES. — *Ann. der Phys.* ; **5**, 1930, p. 205.
29. GINGRICH (N.-S.) et WARREN (B.-E.). — *Phys. Rev.* ; **46**, 1934, p. 248.
30. RAMAN et RAMANATHAN. — *Phil. Mag.* ; **45**, 1923, p. 213 à 224.
31. KIRKWOOD (J.-G.). — *J. chem. Phys.* ; **3**, 1935, p. 300.

32. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1930, p. 246.
33. LUCAS (R.) et BIQUARD (P.). — *Revue d'acoustique* ; **3**, 1935, p. 198.
34. DE MALLEMANN (R.). — *Revue générale des Sciences* ; **38**, 1927, p. 453 à 479.
35. PARTHASARATHY (S.). — *Indian J. of Phys.* ; **7**, 1932, p. 243.
36. GOLDET (A.). — *C. R.* ; **197**, 1933, p. 1612.
37. RAMACHANDRA RAO. — *Indian J. of Phys.* ; **2**, 1927, p. 61.
38. RAMAN (C.-V.) et KRISHNAN (K.-S.). — *Proc. Roy. Soc.* ; **117**, 1928, p. 589.
39. REICHE. — *Ann. der Phys.* ; **50**, 1915, p. 1 et p. 121.
40. DE MALLEMANN (R.). — *C. R.* ; **187**, 1928, p. 536 et p. 889.
41. BOUHET. — *Ann. de Phys.* ; **15**, 1931, p. 6.
42. KEYES (F.-G.) et KIRKWOOD (J.-G.). — *Phys. Rev.* ; **37**, 1931, p. 202.
43. ERRERA (J.). — *Polarisation diélectrique* ; Paris, 1928.
44. CAGNIARD (L.). — Les variations du pouvoir inducteur spécifique des fluides ; *Mémorial des Sciences Physiques* ; Paris 1931.
45. WATSON (H.-E.) GUNDRU RAO (G.) et RAMASWAMY (K.-L.). — *Proc. Roy. Soc.*, **132**, 1936, p. 569 à 585.
46. PHILLIPS. — *Proc. Roy. Soc.* ; **47**, 1920, p. 234.
47. KEESOM (W.-H.). — *C. R.* ; **183**, 1926, p. 26.
48. WOLFKE et KEESOM. — *Comm. Leiden* **171 b**.
49. LENNAN (J.-Mc.), JACOBSEN (R.-C.), WILHELM (J.-O.). — *Trans. Roy. Soc. Canada* ; section III, **24**, 1930, p. 37 à 46.
50. TANGL. — *Ann. der Phys.* ; **23**, 1907, p. 559 et **26**, 1908, p. 59.
51. BODAREU. — *Cim.* ; (6), **7**, 1914, p. 165 à 178.
52. UHLIG (H.-H.), KIRKWOOD (J.-G.) et KEYES (F.-G.). — *J. Chem. Phys.* ; **1**, 1933, p. 155.
53. MICHELS (A.), JASPERS (A.) et SANDERS (P.). — *Physica* ; **1**, 1934, p. 627.
54. FAJANS. — *Zeit. f. phys. Chem.* ; **24 B**, 1934, p. 98.
55. HOLBORN et OTTO. — *Zeit. f. Phys.* ; **38**, 1926, p. 359 et mémoires antérieurs.
56. DE SMEDT (J.) et KEESOM (W.-H.). — *J. de phys.* ; **6**, 1923, p. 144.
57. MENKE (H.). — *Phys. Zeit.* ; **33**, 1932, p. 593.
58. WÜSTHOFF (P.). — *Ann. der phys.* ; **27**, 1936, p. 312.
59. ROUSSET (A.). — *Ann. de phys.* ; **5**, 1936, p. 5 ; et *J. de Phys.* ; **6**, 1935, p. 507.
60. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian acad.* ; **1**, 1934, p. 211.
61. YVON (J.). — *C. R.* ; **202**, 1936, p. 212.
62. CABANNES (J.). — *Ann. de Phys.* ; **15**, 1921, p. 1.
63. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.* ; **25**, 1918, p. 373.
64. TYRER. — *J. chem. Soc.* ; **103**, 1913, p. 1675.
65. ZEHNDER et ZEHNDER et RÖNTGEN. — *Tables de Landolt*.
66. HIMSTEDT (F.) et WERTHEIMER (I.). — *Ann. der Phys.* ; **67**, 1922, p. 395.
67. EISELE (I.). — *Ann. der phys.* ; **76**, 1925, p. 400.
68. TURNER (A.-F.). — Visuelle Helligkeitsmessungen der Rayleigh-Streuung des Benzols in Abhängigkeit von der Wellenlänge ; Dissertation, Berlin 1934.
69. LOWERY. — En particulier tables de Landolt.
70. CANALO (E.) et PEYROT (P.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 998.
71. VENKATESWARAN (S.). — *Phil. Mag.* ; **14**, 1932, p. 258.
RANGANADHAM (S.-P.). — *Indian J. of Phys.* ; **7**, 1932, p. 353.
KRISHNAN (K.-S.) et SIRCAR (A.). — *Indian J. of Phys.* ; **6**, 1931, p. 193.
MITRA (S.-M.). — *Zeits. f. Phys.* ; **96**, 1935, p. 29.

72. ROUSSET (A.). — *C. R.* ; **202**, 1936, p. 654.
 73. PEYROT (P.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 1512.
 74. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 126.
 75. JOGARAO (Ch.-V.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 377.
 76. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 211.
 77. DAURE (P.), KASTLER (A.) et TISSIER (R.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 126 S.
 78. BERNAL (J.-D.). — *Faraday Society* ; congrès de 1936, communication 6.
 79. MAYER (J.-E.). — *J. chem. Phys.* ; **5**, 1937, p. 67.
MAYER (J.-E.) et ACKERMANN (P.-S.). — **5**, 1937, p. 74.
 80. HÖLEMANN (P.). — *Zeits. f. phys. Chem.* ; **32**, 1936, p. 353 à 386.
 81. BOY (S.-F.). — *Proc. Soc.* ; **144**, 1934, p. 643 et p. 655.
 82. RAMA RAO (B.-S.). — *Proc. Indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 240 à 243 et p. 244 à 248.
 83. PARTHASARATHY. — *Indian J. of Phys.* ; **8**, 1934, p. 275.
 84. GANS (R.) et STUART (H.-A.). — *Zeits f. Phys.* ; **86**, 1933, p. 765.
 85. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **2**, 1935, p. 221.
 86. STEWART (C.-W.). — *Rev. Modern Phys.* ; **2**, 1930, p. 116.
 87. RANDALL (J.-T.). — *Faraday Society* ; congrès de 1936 ; communication 11.
 88. Consulter :
BERNAL et FOWLER. — *Jour. chem. Phys.*, **1**, 1933, p. 515.
MAGAT [5].
LONDON. — *Proc. Roy. Soc.* ; **153**, 1936, p. 576.
A propos des travaux de Andrade voir l'exposé récent de FRENKEL (J.).
— *Faraday Society* ; congrès de 1936 ; communication 3.
BAUER (E.), MAGAT (M.) et SURDIN (M.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 441.
[89] LUCAS (R.). — *J. de physique* ; **8**, 1937, p. 41.
- La bibliographie est à compléter par celle donnée dans les mémoires [1] et [2] et par la thèse de P. Peyrot (Paris, 1937) qui vient de paraître.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I- 3
CHAPITRE I. — Fluctuation en densité	I- 8
CHAPITRE II. — Fluctuations en densité et en concentration dans les mélanges binaires	I-42
CHAPITRE III. — Esquisse d'une représentation de l'agitation ther- mique dans un fluide sous forme ondulatoire qui tient compte, con- trairement aux conceptions d'Einstein de la structure moléculaire des fluides.	I-56

SAINT-AMAND (CHER), FRANCE. — IMPRIMERIE R. BUSSIÈRE. — 25-6-1937.



ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



F. ENRIQUES

De l'Académie *Dei Lincei*
Professeur à l'Université de Rome

**PHILOSOPHIE ET HISTOIRE
DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE**

Ch. FABRY

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences

OPTIQUE

E. FAURÉ-FREMIET

Professeur au Collège de France

BIOLOGIE

(Embryologie et Histogenèse)

Ch. FRAIPONT

Professeur à la Faculté des Sciences
de Liège

PALÉONTOLOGIE

**ET LES GRANDS PROBLÈMES
DE LA BIOLOGIE GÉNÉRALE**

Maurice FRECHET

Professeur à la Sorbonne

ANALYSE GÉNÉRALE

M. L. GAY

Professeur de Chimie-Physique
à la Faculté des Sciences de Montpellier

THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE

J. HADAMARD

Membre de l'Institut

**ANALYSE MATHÉMATIQUE
ET SES APPLICATIONS**

Victor HENRI

Professeur à l'Université de Liège

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

A. F. JOFFÉ

Directeur de l'Institut Physico-Technique
de Leningrad

PHYSIQUE DES CORPS SOLIDES

A. JOUNIAUX

Professeur à l'Institut de Chimie de Lille

CHIMIE ANALYTIQUE

(Chimie-Physique, minérale
et industrielle)

N. K. KOLTZOFF

Directeur de l'Institut de Biologie
expérimentale de Moscou

Membre honoraire R. S. Edinburgh

**LA GÉNÉTIQUE ET LES PROBLÈMES
DE L'ÉVOLUTION**

P. LANGEVIN

Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France

I. — RELATIVITÉ

II. — PHYSIQUE GÉNÉRALE

Louis LAPICQUE

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

**PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE
DU SYSTÈME NERVEUX**

A. MAGNAN

Professeur au Collège de France

MORPHOLOGIE

DYNAMIQUE

ET MÉCANIQUE DU MOUVEMENT

Ch. MARIE

Directeur de Laboratoire
à l'Ecole des Hautes Etudes

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE

Ch. MAURAIN

Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Physique du Globe

PHYSIQUE DU GLOBE

André MAYER

Professeur au Collège de France

PHYSIOLOGIE

Henri MINEUR

Astronome à l'Observatoire de Paris
Maître de Recherches

ASTRONOMIE STELLAIRE

Ch. MUSCELEANU

Professeur à la Faculté des Sciences
de Bucarest

PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

M. NICLOUX

Professeur à la Faculté de Médecine
de Strasbourg

CHIMIE ANALYTIQUE

(Chimie organique et biologique)

P. PASCAL

Correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne et à l'Ecole
Centrale des Arts et Manufactures

CHIMIE

GÉNÉRALE et MINÉRALE

Ch. PÉREZ

Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE ZOOLOGIQUE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE



ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



J. PERRIN

Membre de l'Institut
Prix Nobel de Physique
Professeur à la Faculté des Sciences
de Paris

ATOMISTIQUE

Marcel PRENANT

Professeur à la Sorbonne

- I. — BIOLOGIE ÉCOLOGIQUE**
II. — LEÇONS DE ZOOLOGIE

A. REY

Professeur à la Sorbonne
HISTOIRE DES SCIENCES

Y. ROCARD

Maître de Recherches
THÉORIES MÉCANIQUES
(Hydrodynamique-Acoustique)

R. SOUÈGES

Chef de Travaux
à la Faculté de Pharmacie

EMBRYOLOGIE ET MORPHOLOGIE VÉGÉTALES

TAKAGI

Professeur à l'Université Impériale de Tokyo
MATHÉMATIQUES GÉNÉRALES

TAMIYA-(HIROSHI)

Membre du Tokugawa Biologiques
Institut-Tokyo
BIOLOGIE (Physiologie cellulaire)

A. TCHITCHIBABINE

Membre de l'Académie des Sciences
de l'U. R. S. S.

CHIMIE ORGANIQUE (Série hétéroocyclique)

Georges TEISSIER

Sous-directeur de la Station
Biologique de Roscoff

BIOMÉTRIE ET STATISTIQUE BIOLOGIQUE

G. URBAIN

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
THÉORIES CHIMIQUES

Pierre URBAIN

Maître de Conférences à l'Institut
d'Hydrologie et de Climatologie de Paris
GÉOCHIMIE

Y. VERLAINE

Professeur à l'Université de Liège
PSYCHOLOGIE ANIMALE

P. WEISS

Membre de l'Institut
Directeur de l'Institut de Physique
de l'Université de Strasbourg

MAGNÉTISME

R. WURMSER

Directeur du Laboratoire de Biophysique
de l'Ecole des Hautes Etudes
BIOPHYSIQUE

Actualités Scientifiques et Industrielles

Série 1937 (suite) :

- | | |
|---|--------|
| 504. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Science fondée axiomatiquement. | 5 fr. |
| 505. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Son domaine..... | 8 fr. |
| 506. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Cycles et interférences du juridique à..... | 6 fr. |
| 507. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Les Lois. Le résidu « G »..... | 6 fr. |
| 508. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Théories mathématiques..... | 15 fr. |
| 509. MORICE LETORT. Les Conceptions actuelles du Mécanisme des réactions chimiques (Cinétique chimique). Première partie : Généralités. Processus élémentaires..... | 15 fr. |
| 510. MORICE LETORT. Les Conceptions actuelles du Mécanisme des réactions chimiques (Cinétique chimique). Deuxième partie : Analyse de la réaction globale. Conclusions..... | 15 fr. |
| 511. D. M. GOMEZ. Les lois physiques de l'hémodynamique (Leur détermination piézographique)..... | 12 fr. |
| 512. D. M. GOMEZ et A. LANGEVIN. La pléziographie directe et instantanée (Ses applications aux études d'hémodynamique ; contrôle des méthodes mécaniques)..... | 10 fr. |
| 513. G. A. NADSON. De certaines régularités des changements de la « Matière Vivante » sous l'influence des facteurs externes, principalement des rayons X et du radium.. | 12 fr. |
| 514. G. A. NADSON. Changements des caractères héréditaires provoqués expérimentalement et la création de nouvelles races stables chez les levures..... | 12 fr. |



LISTE COMPLÈTE A LA FIN DU VOLUME

